

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, BAND 15, HEFT 2, NOVEMBER 1932

Elektrisches und optisches Verhalten von Halbleitern. VII

Lichtelektrische Eigenschaften von Halbleitersperrschichten

Von W. Leo

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Erlangen)

(Mit 9 Figuren)

In Fortführung einer vorausgegangenen Arbeit über Oberflächenladungen an Halbleitern im Vakuum werden Aufladungserscheinungen nach Glühelktronenübergang an Cu_2O und Ag_2S näher untersucht, wobei sich eine örtliche Begrenzung der aufgetragenen Ladung nachweisen läßt. Nachfolgende Belichtung mit kurzwelligem Ultraviolett bewirkt einen beschleunigten Potentialabbau, dessen örtliche Verteilung ebenfalls verfolgt werden kann. Gegenüber der normalen lichtelektrischen Ausbeute an nicht aufgeladener Oberfläche wird nach Aufladung der Oberflächenschicht eine Verschiebung der langwelligen Grenze gefunden. Im Gebiet nahe der Grenzwellenlänge tritt eine Steigerung der Ausbeute, unterhalb $220\text{ m}\mu$ dagegen eine Verminderung ein. Aus dem Stromverlauf nahe der langwelligen Grenze wird auf die Größe der Ladungsabfuhr geschlossen und die Sperrschichtkapazität zu $4-5 \cdot 10^{-9} \mu\text{F}/\text{cm}^2$ berechnet. Der Sperrschichtwiderstand wird in Abhängigkeit von Schichtaufladung und Temperatur verfolgt. Über Schichtdicke und Bedeckungsgrad werden Anhaltspunkte gegeben.

In einer früheren Veröffentlichung¹⁾ sind die Oberflächenpotentiale näher verfolgt worden, die sich an Halbleiteroberflächen wie CuO und Cu_2O nach Übergang eines Glühelktronenstroms im Vakuum auch bei Vorhandensein ausreichender Leitfähigkeit der Halbleiterunterlage über längere Zeit nachweisen lassen. Die Befunde ließen auf eine hochohmige Oberflächenschicht sehr geringer Dicke schließen, die bis zu Spannungen von etwa 30 Volt hohe Durchschlagfestigkeit besitzt. Ihre Eigenschaften decken sich mit denen eines Kondensators, dessen Isolationsverlust mit dem jeweiligen Grade der Aufladung wächst.

Die beobachteten Erscheinungen sprachen dafür, daß es sich bei den untersuchten freien Oberflächen um eine Grenzschicht gleicher Art handelte, wie die wirksame Sperrschicht in Kupferoxydul-Gleichrichtern und Sperrschicht-Photozellen. Auch auf den Zusammenhang des Auftretens derartiger hoch-

1) W. Leo, Ann. d. Phys. [5] 9. S. 347. 1931.

ohmiger Grenzschichten mit den Erscheinungen der sogen. „lichtelektrischen Ermüdung“ war hingewiesen worden.¹⁾

Da die vielfältigen Versuche, die an technischen Gleichrichtern und an einheitlichen Halbleiterplatten mit aufgestäubten Elektronen vorgenommen sind, noch zu keiner eindeutigen Bestimmung der Natur dieser Sperrschichten geführt haben, schien es nützlich, die oben erwähnten Untersuchungen an *freien* Oberflächen im Vakuum fortzuführen, zumal die Frage noch ungeklärt blieb, ob und welche Oberflächenveränderungen durch das Aufdampfen von Metallelektroden entstehen.

Durch die bisher vorliegenden Beobachtungen der Sperrschichteigenschaften kann im wesentlichen wohl nur folgendes als gesichert angesehen werden:

1. daß der Widerstand der Schicht je nach vorausgegangener Oberflächenbehandlung vergleichsweise sehr hoch werden kann gegenüber dem normalen Bahnwiderstand der homogenen Unterlage (CuO , Cu_2O , Ag_2S usw.);

2. daß das Entstehen der wirksamen Oberflächenschicht durch Ätzen und Elektronenbeschießung begünstigt, dagegen durch mechanische Bearbeitung wie Schaben, Absanden oder dergl. weitgehend verhindert wird;

3. daß die Sperrwirkung lediglich eine Oberflächenerscheinung ist und sich auf einen Dickenbereich von der Größenordnung 10^{-5} cm beschränkt. Diese Dicke ist bisher aus Ätzversuchen²⁾ und aus Wechselstrommessungen³⁾ erschlossen worden, die beide mit der Unsicherheit über mögliche Oberflächenveränderungen beim Ätzen und beim Stromdurchgang behaftet sind.

Ungeklärt ist die Frage des Aufbaus der Sperrschicht selber, ob es sich um kontinuierlich bedeckende Oberflächenschicht oder um einzelne Sperrelemente handelt, ob ihr Widerstand als Siebwiderstand oder als Materialwiderstand aufzufassen ist, welche Größe der Schichtwiderstand allein, also nicht überlagert vom Bahnwiderstand der Halbleiterunterlage hat, schließlich die Frage, ob die Sperrschicht aus molekular angelagertem Fremdmaterial oder nur in einer veränderten Struktur der oberflächlichen Halbleiterschicht besteht.

1) Das Abreißen der Entladung im Spitzenzähler und Zählrohr, das früher ebenfalls mit veränderter Oberflächenbeschaffenheit in Verbindung gebracht wurde, scheint nach neueren Untersuchungen (W. Schulze, *Naturw.* 20. S. 315. 1932) andere Ursachen zu haben.

2) F. Waibel u. W. Schottky, *Naturw.* 20. S. 297. 1932.

3) W. Schottky u. W. Deutschmann, *Phys. Ztschr.* 30. S. 845. 1929.

Die Widerstandscharakteristik der „freien“ Sperrschicht konnte aus unseren angeführten früheren Messungen der zeitlichen Potentialänderungen deswegen nicht erschlossen werden, weil in die gemessenen Potentialabklingkurven

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{t}{CW}}$$

das Produkt aus Widerstand W und Kapazität C eingeht und keine unabhängige Bestimmung der Sperrschichtkapazität vorlag. Die vorliegende Untersuchung ging daher zunächst nach der Richtung, durch Messung der nach Elektronenbeschöpfung tatsächlich gebundenen Oberflächenladung eine unmittelbare Bestimmung der Kapazität zu ermöglichen, um dann aus den sich ergebenden Widerstandswerten sowie aus lichtelektrischen Eigenschaften der Oberfläche weiteren Aufschluß über Aufbau und Wesen der Sperrhaut zu gewinnen.

Vergleichende Potentialmessungen an Cu_2O und Ag_2S

Die früheren Messungen des Oberflächenpotentials wurden zunächst in der Weise erweitert, daß an Stelle des bisher benutzten Kelvinschen Verfahrens das Kennlinienverfahren¹⁾, wie es für Kontaktpotentialbestimmungen ausgearbeitet ist²⁾, angewendet wurde. Dies Verfahren hat den Vorteil, daß es eine Abtastung kleiner Flächenbezirke und damit die Untersuchung der örtlichen Ladungsverteilung auf der Versuchsschicht gestattet, während das Kelvinsche nur Potentialmittelwerte für die ganze untersuchte Halbleiteroberfläche lieferte. Daß schwache Meßströme $< 10^{-7}$ Amp. dabei keine Störung des zu messenden Oberflächenpotentials verursachen, erscheint durch die früheren Versuche gesichert.

Die Messung geschah in Anlehnung an die Form eines Versuchsrohres, wie es früher von Mönch²⁾ zur Bestimmung von Kontaktspannungen benutzt worden ist, in folgender Weise: In dem Versuchsrohr (Fig. 1) war eine Glasplatte Gl eingesetzt, die der Länge nach von zwei dünnen Kupferdrähten umgeben war. Die Drähte waren mit einem Einfadenelektrometer (rund 50 Skt./Volt Empfindlichkeit) verbunden und dienten als Gleitkontakte für die daraufliegenden Versuchsschichten A_1, A_2, A_3 , die elektromagnetisch auf der Platte verschoben werden konnten, um jeweils andere Flächenteile der Versuchsschicht oder andere Materialien in die Meßstellung unter dem Glühfaden F zu bringen. Der anfängliche Ver-

1) H. Rothe u. W. Schottky, Handb. Wien-Harms, Bd. XIII, 2. S. 150.

2) G. Mönch, Ztschr. f. Phys. 65. S. 235. 1930; 68. S. 244. 1931.

such, den für die Potentialmessung bestimmten Glühfaden gleichzeitig auch zu stärkerer Beschießung der Schicht zu benutzen, mußte aufgegeben werden, da der benutzte Wolframdraht nach höherer Belastung nicht wieder in den ursprünglichen Meßzustand zurückkehrte. Am brauchbarsten erwies sich nach verschiedenen Versuchen ein System aus zwei eng

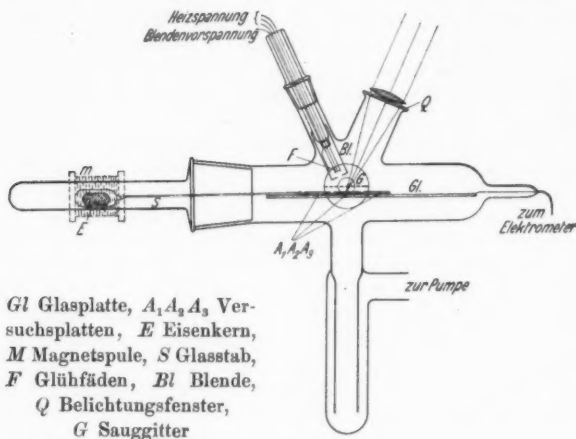


Fig. 1. Versuchsrohr

benachbarten Glühdrähten, das in einer Nickelhülse abgeschirmt war, um Störungen durch Glaswandaufladungen zu verhindern, und gegen die Versuchsschicht eine Lochblende von 1,5 mm Öffnung erhielt. Die Nickelhülse konnte beliebige Vorspannungen gegen die Glühdrähte und die Versuchsschicht bekommen. Die Schaltanordnung ist aus Fig. 2 zu ersehen.

1. Mit dieser Anordnung konnten zunächst die früheren Befunde bestätigt werden, und zwar zeigten sich auch an Ag_2S wie an CuO und Cu_2O nach Beschießung mit Glühelctronen über lange Zeit haftende Oberflächenladungen, deren Größe bis zu beschleunigenden Spannungen von 30 Volt praktisch unabhängig von der Elektronengeschwindigkeit ist und mit wachsendem Beschießungsstrom langsam ansteigt. Die Beziehung zwischen Stromstärke i des Glühelctronenstroms und gemessener Höchstaufladung Δp ist im beobachteten Gebiet zwischen 10^{-7} und 10^{-4} Amp. gut durch eine Funktion $\Delta p = A \cdot i^{1/4}$ darstellbar, wo A eine für die untersuchte Ober-

fläche charakteristische Konstante ist. Bei Elektronengeschwindigkeiten über 30 Volt tritt eine starke Verringerung der Oberflächenaufladung ein, offensichtlich infolge Durchschlags der Sperrschicht.

Schwefelsilber zeigt dabei im Gegensatz zu den Kupferoxyden ausgeprägte Alterungserscheinungen. An frisch hergestellten Ag_2S -Schichten lassen sich die Oberflächenladungen wie bei Cu_2O noch über 30 Min. nach erfolgter Elektronenbeschießung nachweisen, und sind von noch größerem Betrage als bei Kupferoxydul. Nach mehrmaliger Beschießung und längerem Stehen im Vakuum nimmt dagegen die Abklinggeschwindigkeit an Ag_2S erheblich zu — bis zu Halbwertszeiten

von 1,5—2 Minuten — während CuO und Cu_2O nach anfänglicher Entgasung der Oberfläche auch bei tagelangen Versuchsreihen nahezu unveränderte Abklingkurven zeigen. Es ist zu folgern, daß an Ag_2S bei stärkerem Elektronenübergang eine äußerlich nicht erkennbare Strukturänderung vor sich geht — etwa im Sinne einer spurenweisen Reduktion zu fein verteiltem Silber an der Oberfläche — während an Cu_2O durch Elektronenbeschießung die Entstehung der aktiven Sperrschicht gerade begünstigt zu werden scheint.¹⁾

2. Während bei dem früher benutzten Meßverfahren nach erfolgter Beschießung der Schicht etwa 20—30 Sek. bis zur ersten Potentialmessung benötigt wurden, konnte der Potentialzustand nunmehr bereits 1—3 Sekunden nach Elektronenübergang verfolgt werden. Es zeigte sich dabei, daß die

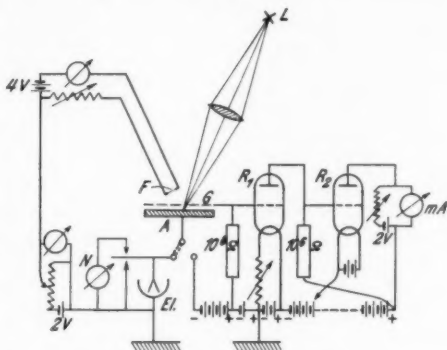


Fig. 2. Schaltschema.

A Versuchsplatte, G Sauggitter, F Glühfaden, N Galvanometer, El. Elektrometer, L Lichtquelle, R_1 TKD-Röhre mit Wolframfaden und Bernsteinisolation, R_2 Telefunken RE 134

1) Vgl. die Angabe von F. Waibel und W. Schottky, a. a. O.; Naturw. 20, S. 297. 1932.

frühere Extrapolation ziemlich genau zutraf, wonach die anfängliche Aufladung der Sperrschicht mindestens auf das Doppelte der nach 30 Sek. Abklingzeit gemessenen Werte geschätzt wurde. An Cu_2O und Ag_2S konnten nach kräftiger Beschießung Anfangspotentiale von über $-4,5$ Volt gemessen werden (Fig. 3). Dabei trat die zunächst unerwartete Erscheinung auf, daß das Potential im ersten Meßaugenblick noch nicht seinen Höchstwert erreicht hatte, sondern während 1 bis

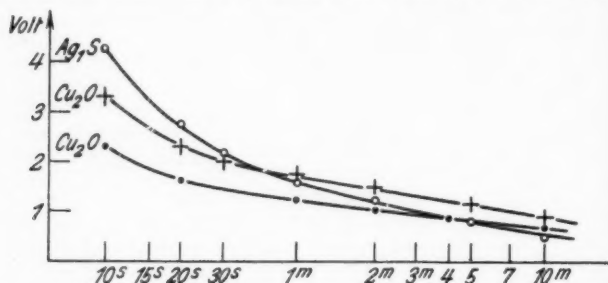
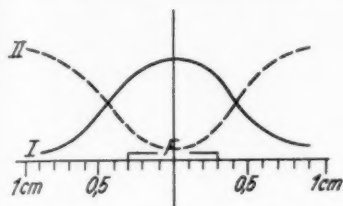


Fig. 3. Zeitlicher Verlauf des Oberflächenpotentials an Ag_2S und Cu_2O nach Glühelctronenübergang

3 Sek. noch anstieg, um erst dann in den normalen Abklingverlauf überzugehen. Vergleichsmessungen an Nickel zeigten jedoch, daß auch blanke Metalloberflächen nach Beschießung kleineren, schnell abklingenden Potentialänderungen unterworfen sind, so daß der anfängliche scheinbare Anstieg des Halbleiterpotentials sich möglicherweise aus der überlagerten gegengerichteten Potentialänderung der Meßkathode ergibt. Die an Ni gefundenen Aufladungen blieben nach dem Übergang eines Glühelctronenstroms von $7 \cdot 10^{-6}$ Amp. unterhalb 0,8 Volt und verschwanden innerhalb 3—5 Sek.

3. Der durch die Lochblende begrenzte Glühelctronenstrom beeinflusste auf der Versuchsschicht eine Fläche von etwa 30 qmm, und zwar entsprechend der Fadenanordnung mit einer von der Auftreffmitte zum Rande schnell abfallenden Intensität. Durch Abtasten der Versuchsschicht mit dem Meßstrom konnte gezeigt werden, daß die von der beschossenen Stelle entfernter liegenden Teile der Sperrschichtoberfläche nach der Beschießung mehr oder weniger unverändertes Potential hatten, so daß sich um die beschossene Stelle F herum eine Potentialkurve, wie in Fig. 4, I dargestellt, ausbildete. Dieser Versuch besagt, daß die Sperrschicht auch in der

Längsrichtung außerordentlich geringe Leitfähigkeit besitzen muß. Auf die Frage der Querleitfähigkeit bei verschiedenen Aufladungen und Temperaturen wird weiter unten eingegangen.



I: Örtliche Verteilung des Oberflächenpotentials um die beschossene Fläche F

II: Potentialverteilung nach Beschießung der ganzen Versuchsfläche und nachfolgender Belichtung der Fläche F

Fig. 4. [schematisch]

Lichtelektrische Beeinflussung der Oberflächen

Um im Sinne des eingangs Gesagten näheren Aufschluß über den Aufbau, die Dicke und die Eigenleitfähigkeit der Sperrschicht zu bekommen, wurden Versuche gemacht, durch meßbaren Abbau des Oberflächenpotentials die Größe der tatsächlich gebundenen Ladung und damit die Sperrschichtkapazität elektrostatisch zu bestimmen. Wie ein früherer Versuch gezeigt hatte, war ein meßbarer Ladungsabtransport durch Aufbringung positiver Ionen innerhalb der Eigenabklingdauer der Sperrschicht nicht möglich, weil Ionenströme erforderlicher Größe schwer zu erreichen waren und vermutlich weitgehende Störungen infolge chemischer Verunreinigung hervorgerufen hätten. Die weiteren Versuche gingen deshalb dahin, die Oberflächenladung durch Photoelektronen abführen zu lassen und ihre Größe aus den lichtelektrischen Strömen zu bestimmen. Es war zu erwarten, daß sich hierbei durch abwechselnden Ladungsauf- und -abbau entweder reversible meßbare Verhältnisse schaffen ließen, oder aber bei Belichtung eine irreversible Oberflächenveränderung stattfand, die wiederum Aufschluß über den Sperrschichtcharakter ermöglichen konnte.

Die Belichtung der Versuchsschichten geschah durch das Quarzfenster Q (Fig. 1). Als Lichtquelle wurde nach verschiedenen Vorversuchen eine Quecksilberquarzlampe bei 75 Volt Klemmenspannung und 3,5 Amp. Betriebsstrom benutzt. Auf spektrale Zerlegung mußte aus Intensitätsgründen verzichtet werden. Um wenigstens größere Spektralgebiete aussondern zu können, wurde das einfallende Licht mit Filtern verschiedener Absorptionsgrenzen abgefiltert (Kalkspat, Zaponhaut, Glashaut, Glimmer); für das Gebiet unterhalb $220\text{ m}\mu$ bis

gegen $180\text{ }\mu$ wurde ein kräftiger Kadmium-, Zink- und Aluminiumfunke verwandt, wobei allerdings in bekannter Weise für sehr sichere Abschirmung des Transformators, der Funkenstrecke und der Zuleitungen gesorgt werden mußte, um Störungen durch Schwingungspotentiale zu vermeiden. Eine vor der Lichtquelle befindliche Irisblende wurde auf der Versuchsschicht abgebildet, so daß der Lichtfleck den vom Glühelktronenstrom umfaßten Flächenteil bedeckte. Als Saugelektrode diente ein über der Schicht angebrachtes entgastetes Nickel-drahtgitter. Die Größe des Photostroms wurde anfänglich elektrometrisch, später mit einem zweistufigen Röhrenvoltmeter an einem 10^8 -Ohmwiderstand gemessen. Die Empfindlichkeit der letzteren Anordnung betrug $\frac{1}{3}\text{ mV}$ am Hochohmwiderstand $= 0,3 \cdot 10^{-11}\text{ Amp./Skt.}$

Da in Übereinstimmung mit den Messungen von Fleischmann¹⁾ in dem zur Verfügung stehenden Spektralgebiet bis $200\text{ }\mu$ an Cu_2O etwa die doppelte, an Ag_2S annähernd die vierfache lichtelektrische Ausbeute gefunden wurde, wie an CuO , so wurden die Abbauversuche vorwiegend an Cu_2O und Ag_2S vorgenommen. Dabei zeigte sich die schon eingangs erwähnte Erscheinung, daß die Aufladung an gealterten Ag_2S -Schichten schon im Dunkeln so rasch abklang, daß eine Beschleunigung des Abklingverlaufes durch Belichtung unterhalb der Meßgrenze lag. Zu eindeutigen Messungen waren deshalb nur Cu_2O - oder frisch hergestellte Ag_2S -Schichten zu verwenden.

In Fig. 5 sind eine Reihe typischer Meßkurven wiedergegeben, wie sie bei kräftiger Quecksilberbelichtung erhalten wurden. Die ausgezogenen Kurven stellen den normalen Dunkelabklingverlauf nach Beschießung der Schicht, die gestrichelten Kurventeile den Verlauf bei Belichtung dar. Die Auslösung der Photoelektronen bewirkt also in der erwarteten Weise einen zusätzlichen Abfall des Oberflächenpotentials, der um so besser meßbar wird, je langsamer z. B. im Falle des Ag_2S der spontane Dunkelabfall ist. Der Vorgang des Potentialauf- und -abbaus durch Elektronenbeladung und Belichtung ist beliebig reversibel. Es läßt sich sogar in Umkehrung der oben geschilderten örtlichen Potentialverteilung nach Elektronenübergang auch nach Belichtung zeigen, daß der zusätzliche Potentialabfall auf die engere Umgebung der belichteten Stelle beschränkt ist (Fig. 4, II), so daß eine entgegengesetzte Potentialverteilung wie in Fig. 4, I entsteht, gewissermaßen ein kurzlebiges „latentes Bild“ der Belichtungsstellen im

1) R. Fleischmann, *Ann. d. Phys.* [5] 5. S. 99 u. 102. 1930.

Oberflächenpotential, sofern die ganze Oberfläche vorher gleichmäßig beschossen war. Das langsame Nachströmen der Ladung von den unbelichteten Oberflächenteilen in die Stellen ver-

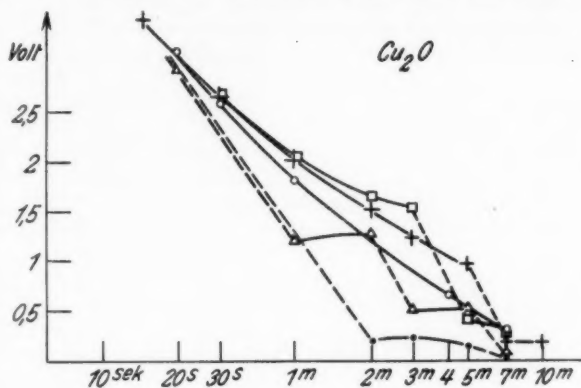


Fig. 5a.

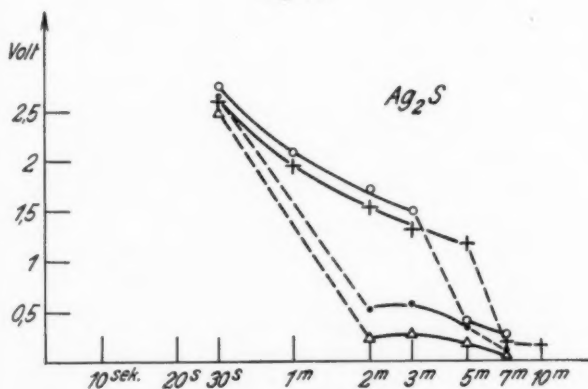


Fig. 5b.

Abklingverlauf des Oberflächenpotentials nach Elektronenbeschießung ohne Belichtung (ausgezogene Kurven) und bei Belichtung mit Hg-Lampe (gestrichelt)

minderten Potentials kann direkt an den Potentialkurven (Fig. 5) verfolgt werden, wo jedesmal nach Unterbrechung der Belichtung ein geringer Wiederanstieg des Potentials erkennbar ist.

Aus der Größe des zusätzlichen Potentialabbaus kann erst dann auf die tatsächliche Ladungsabfuhr geschlossen werden, wenn die Frage geklärt ist, inwieweit die übergelassenen Photoelektronen aus der Sperrschicht und inwieweit sie etwa aus der tieferliegenden Halbleiterunterlage stammen. Es ergibt sich bei Verfolgung des Photostromes während des Potentialabbaus,

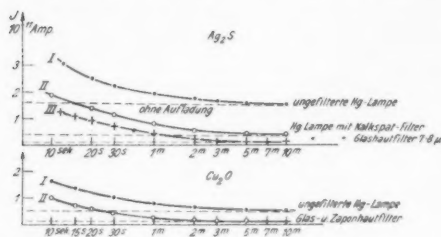


Fig. 6. Zusatzphotostrom nach Oberflächenaufladung bei Hg-Belichtung

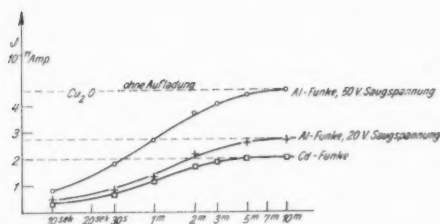


Fig. 7. Verlauf des Photostroms im kurzwelligen Gebiet nach Oberflächenaufladung

malen Strom mit einer geringeren Ablösearbeit der an der Sperrschicht gebundenen Elektronen zusammenhängt, geht daraus hervor, daß die langwellige Grenze der Wirkung meßbar nach größeren Wellenlängen verschoben wird. Bei stufenweiser Abfilterung der kurzwelligen Spektralgebiete durch Kalkspat, Glashaut von 7—9 μ , Zaponhaut von 1—2 μ und Glimmer von 30 μ Dicke ergab sich, daß der Zusatzphotostrom an beschossener Oberfläche noch in einem Spektralgebiet meßbar ist, in dem der normale Photostrom der abgeklungenen Oberfläche bereits verschwindet (Fig. 6, II und III).

Andererseits tritt bei Belichtung im kurzwelligen Gebiet — Al und Zn-Funken — bei erheblich größerem normalen

daß bei Belichtung mit der ungefilterten Hg-Lampe in den ersten Augenblicken nach erfolgter Oberflächenbeschädigung ein Strom von mehr als doppeltem Betrage des normalen Photostromes fließt, der dann entsprechend dem Abbau des Oberflächenpotentials innerhalb mehrerer Minuten zu seinem Ausgangsbetrage zurückkehrt (Fig. 6).

Daß diese beträchtliche Steigerung der lichtelektrischen Ausbeute an der aufgeladenen Oberfläche gegenüber dem normalen

Photo
ein (K
(Glüh
Absin
verfol
entsp
5—6

Grenz
eine U
gelad
sie z.
Oberf
auf S
Man
welle
weser
entn
Zeitin
Strom
vielle
lichte
eine
erst
strom
kurve
Sperr
gleich

zugeh
abba
Tab.
Ladu
dem
werte
gerin
steig
geäu
der

Photostrom ein steiler Stromabfall nach Oberflächenbeschießung ein (Fig. 7). Nach Aufladung der Sperrschicht auf -2 Volt (Glühelatronenstrom 10^{-5} Amp.) läßt sich z. B. an Cu_2O ein Absinken des Photostroms fast auf 20 % des Ausgangswertes verfolgen. Der Wiederanstieg zum normalen Betrage erfolgt entsprechend dem Abbau des Oberflächenpotentials innerhalb 5–6 Min.

Die Steigerung des Photostroms nahe der langwelligen Grenze und die Verringerung bei kürzeren Wellen bedeutet eine Überkreuzung der spektralen Ausbeutekurven für die aufgeladene und die normale Oberfläche in ähnlicher Weise, wie sie z. B. von Tucker¹⁾ an gasbeladenen und entgasten Pt-Oberflächen oder von Suhrmann²⁾ an dünnen Kaliumhäuten auf Silber bei verschiedenen Schichtdicken gefunden worden ist. Man wird zu der Annahme geführt, daß in der Nähe der Grenzwellenlänge nach Aufladung der Schicht die Photoelektronen im wesentlichen aus den lockerer gebundenen Oberflächenelektronen entnommen werden. Die Ladungsabfuhr ergibt sich dann als Zeitintegral des Zusatzstromes bei verschwindendem normalen Strom (Fig. 6, II und III). Im kurzwelligeren Gebiet darf man vielleicht annehmen, daß der Zusatzstrom gegen die normale lichtelektrische Ausbeute der Unterlage so klein wird, daß eine Sperrwirkung des Oberflächenpotentials überwiegt, und erst nach Abbau der Oberflächenladung der normale Photostrom gemessen wird. Die Überschneidung der Ausbeutekurven, d. h. das Überwiegen des Zusatzstromes über die Sperrbeeinflussung erfolgt oberhalb $220 \mu\mu$, wie aus Vergleichsmessungen mit Cadmiumfunken hervorgeht.

Sperrschichtkapazität

Die gemessenen Zeitintegrale des Zusatzstromes und die zugehörigen Werte des hervorgerufenen zusätzlichen Potentialabbaus gegen den normalen Dunkelabklingverlauf sind in Tab. 1 zusammengestellt. Sie ergeben für die abgeführte Ladung Werte der Größenordnung 10^{-9} Amp.sec und aus dem zugehörigen Abfall des Oberflächenpotentials Kapazitätswerte der Sperrschicht zwischen 4 und $5 \cdot 10^{-3} \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Der geringe Gang der Meßwerte, nach kleineren Aufladungen hin steigend, scheint reell zu sein und würde im Sinne der früher geäußerten Auffassung liegen, daß mit wachsender Aufladung der Bedeckungsgrad der Oberfläche mit Sperrelementen und

1) F. G. Tucker, Phys. Rev. II. Bd. 22. S. 578. 1923.

2) R. Suhrmann, Phys. Ztschr. 32. S. 932. 1931.

damit die Sperrschichtkapazität sich verringert. Immerhin sind die Schwankungen der Meßwerte gering.

Tabelle 1

Oberfläche	Stromintegral Amp.sec	Zusätzl. Potential- abfall in Volt	Kapazität μF pro cm^2	
Ag_2S	$1,6 \cdot 10^{-9}$	1,3	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$4,0 \cdot 10^{-2}$
"	1,3	1,05	1,3	4,2
"	0,8	0,5	1,6	5,3
Cu_2O	1,4	1,1	1,3	4,2
"	0,9	0,7	1,3	4,2
"	0,7	0,4	1,7	5,6
"	0,3	0,19	1,6	5,3

Aus welchem Grunde die lichtelektrische Messung der Sperrschichtkapazität an den hier untersuchten freien Oberflächen etwa um den Faktor 7 kleinere Werte liefert, als sie aus Wechselstromversuchen an Cu_2O -Gleichrichterlamellen gefunden sind¹⁾, läßt sich zur Zeit nicht entscheiden. Falls thermische Einflüsse bei den Wechselstrommessungen eine Rolle gespielt haben, sollte man eher eine Abweichung im umgekehrten Sinne erwarten.

Sperrschichtwiderstand

Die aus Tab. 1 hervorgehenden Werte der Sperrschichtkapazität liefern an Hand des Abklingverlaufes unmittelbar den Verlustwiderstand der Sperrschicht. Für kurze Kurvenstücke des Dunkelverlaufes (Figg. 3 und 5) kann der Potentialabfall als Exponentialfunktion der Form

$$P_t = P_0 \cdot e^{-\frac{t}{C \cdot W}}$$

betrachtet werden, worin t die Abklingzeit, P_0 und P die Potentialwerte am Anfang und Ende des Zeitintervalls und $C \cdot W$ das Produkt aus Kapazität und Widerstand ist. Rechnet man hiernach die Größe

$$W = \frac{t}{C \cdot \ln(P_0/P)}$$

für verschiedene Kurventeile in Gebieten verschiedener Schichtaufladung aus, so erhält man, wie Tab. 2 zeigt, einen stark spannungsabhängigen Verlauf (Fig. 8).

Dabei muß betont werden, daß es sich bei den angegebenen Meßwerten nicht um Materialkonstanten, sondern nur um den typischen Verlauf handeln soll; insbesondere zeigt

1) W. Schottky u. W. Deutschmann, a. a. O., Phys. Ztschr. 30. S. 845. 1929.

Tabelle 2

Oberflächen- potential in Volt	V in Ohm · cm ²		Oberflächen- potential in Volt	V in Ohm · cm ²	
	Cu ₂ O	Ag ₂ S		Cu ₂ O	Ag ₂ S
2,4	—	1,9 · 10 ¹⁰	1,5	—	1,4 · 10 ¹¹
2,3	1,7 · 10 ¹⁰	—	1,3	5,8 · 10 ¹⁰	—
2,0	3,3 · 10 ¹⁰	—	1,0	1,1 · 10 ¹¹	—
1,8	—	6,6 · 10 ¹⁰	0,3	1,8 · 10 ¹¹	—
1,6	3,9 · 10 ¹⁰	—			

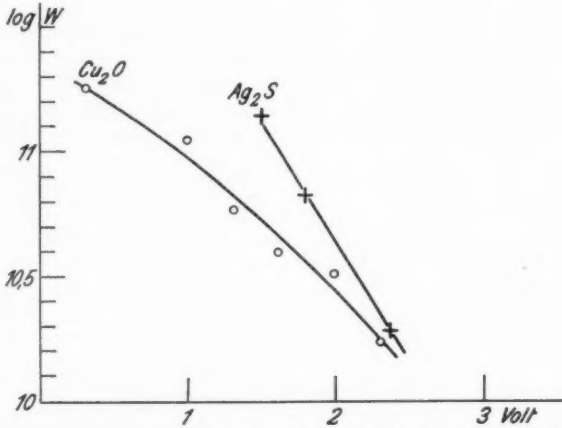


Fig. 8. Sperrschichtwiderstand in Abhängigkeit von der Aufladung

Ag₂S nach dem eingangs Gesagten starke Oberflächenveränderungen, so daß je nach Alterung und Grad der Beschießung steilere oder flachere Abklingkurven und damit Änderungen des gemessenen Widerstandes entstehen können. Immerhin zeigen die an Cu₂O gefundenen, ziemlich unveränderlichen Meßwerte den charakteristischen steilen Verlauf des Sperrschichtwiderstandes zwischen 10¹¹ und 10¹⁰ Ohm·cm² für das beobachtete Aufladungsgebiet von 1—2 Volt. Für sehr kleine Aufladungen kann man durch Extrapolation einen Widerstand von 3 · 10¹¹ Ohm·cm² entnehmen.

Um einen Überblick über die Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtwiderstandes an Cu₂O zu gewinnen, wurde die Kupferunterlage der Oxydulschicht von einer außen befindlichen Induktionsspule, die hochfrequent erregt wurde, durch

Wirbelströme erhitzt. Das Mutterkupfer ließ sich auf diese Weise ohne störende Heizvorrichtungen im Versuchsrohr und ohne Vakuumbeeinträchtigung innerhalb weniger Minuten von Zimmertemperatur auf $150-160^\circ$ erwärmen; die Plattentemperatur wurde mit einem angelöteten Thermolement (Kupferkonstantan) gemessen. Die Meßgenauigkeit betrug $\pm 1^\circ$.

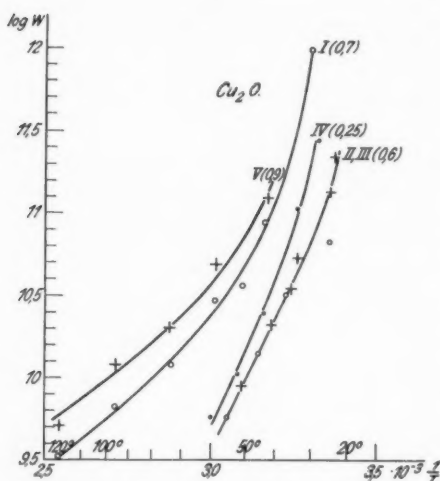


Fig. 9. Temperaturabhängigkeit des Sperrschichtwiderstandes

Meßwerte auf gleichen Aufladungszustand der Schicht bezogen werden.

Der gefundene Temperaturverlauf des Sperrschichtwiderstandes ist in Fig. 9 dargestellt. Als Abszissen sind die Kehrwerte der absoluten Temperatur des Mutterkupfers, als Ordinaten die Logarithmen des Sperrwiderstandes für verschiedene Flächenteile und Aufladungszustände aufgetragen. Es ergibt sich ein erheblich steilerer Temperaturverlauf, als er für den Cu_2O -Bahnwiderstand gemessen worden ist¹⁾, so daß normalerweise oberhalb $55-60^\circ$ keine meßbare Oberflächenladung mehr festgestellt werden kann. Hiermit dürfte die starke Temperaturempfindlichkeit und geringe Belastbarkeit

1) W. Vogt, *Ann. d. Phys.* [5] **7**, S. 183. 1930; H. Teichmann, *Ztschr. f. Phys.* **65**, S. 709. 1930; B. Lange, *Phys. Ztschr.* **32**, S. 850. 1931.

Mit dieser Anordnung wurde in der gleichen Weise wie vorstehend der Sperrschichtwiderstand bei verschiedenen Temperaturen zwischen 20 und 120° aus der Abklinggeschwindigkeit der aufgeladenen Schicht bestimmt. Die Messungen geschahen nach vorausgegangener Beseitigung oberflächlich adsorbierter Gasmengen bei 160° . Wegen der vorerwähnten Aufladungsabhängigkeit des Sperrwiderstandes mußten dabei alle zusammengehörigen

der i
zelne
Sperr
reste
stand
dem
gerad
nur
Oxyd
getäu

den g
den C
leuch
elem

worin
also
und
deute
innen
annä
Unte

Über
nahm
Hand
deck
fallen
aufge
zwise
konti
hier
schon
Bede
darau
elekt
und
Schic

der üblichen Trockengleichrichter zusammenhängen. An einzelnen Flächenteilen konnten nach stärkerer Beschießung höhere Sperrwiderstände gemessen und bis zu 120° noch Ladungsreste in meßbarer Zeit verfolgt werden. Die gefundenen Widerstandskurven biegen in diesem Temperaturbereich erheblich von dem in der Nähe der Zimmertemperatur gefundenen annähernd geradlinigen Verlauf ab. Ob diese Krümmung etwa teilweise nur durch eine steigende Temperaturdifferenz zwischen der Oxyduloberfläche und der Meßstelle des Thermoelements vorgetäuscht wird, wurde nicht weiter untersucht.

Bedeckungsgrad und Schichtdicke

Die Schichtdicke der wirksamen Sperrhaut läßt sich aus den gemessenen Kapazitätswerten erschließen, sobald man über den Grad der Oberflächenbedeckung mit Sperrelementen einleuchtende Annahmen machen kann. Gibt f die mit Sperr-elementen bedeckte Oberfläche pro Quadratcentimeter an, so ist

$$h = f \cdot \frac{D}{4\pi C},$$

worin h der Plattenabstand eines äquivalenten Kondensators, also die wirksame Schichtdicke, D die Dielektrizitätskonstante und C die Kapazität der Sperrschicht pro Flächeneinheit bedeutet. Unter der wahrscheinlichen Voraussetzung, daß es sich innerhalb der Sperrschicht um Material gleicher oder doch annähernd gleicher Dielektrizitätskonstante handelt, wie die Unterlage, also für Cu_2O etwa von der Größe 12, erhalten wir

$$h = f \cdot 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ cm.}$$

Über die Größe von f sind bisher die verschiedensten Annahmen gemacht worden. Schottky hat seine früher an Hand von Cu_2O -Messungen gewonnene Schätzung eines Bedeckungsgrades zwischen $1/10$ und $1/100$ neuerdings anscheinend fallen gelassen¹⁾ und an Vorderwandgleichrichtern mit atomar aufgetragenen Metallschichten eine kontinuierliche Berührung zwischen Metall und Halbleiter, das hieße aber auch eine kontinuierliche Sperrschichtbedeckung, angenommen. Für die hier untersuchten freien Halbleiteroberflächen scheint, wie schon früher dargelegt wurde, eine solche zusammenhängende Bedeckung nicht vorzuliegen. Wir folgern das vor allem daraus, daß auch nach erfolgter Schichtaufladung noch Glüh-elektronenströme von der Größenordnung 10^{-5} Amp. übergehen und zum Galvanometer abfließen. Das ist bei einem gefundenen Schichtwiderstand von der Größenordnung 10^{10} Ohm·cm² nur so

1) F. Waibel u. W. Schottky, a. a. O. Naturwiss. 20. S. 297. 1932.

zu verstehen, daß nur wenige Prozent der Oberfläche sperrwirksam sein können und zwischen den einzelnen Sperrbezirken ausreichende Oberflächenteile normaler Leitfähigkeit vorhanden sein müssen. Nach einer Überschlagsrechnung läßt sich ein Wert f zwischen 0,05 und 0,1 abschätzen, so daß man für die Schichtdicke h Werte zwischen 1 und $2 \cdot 10^{-5}$ cm erhält. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit den aus Ätzversuchen an Cu_2O -Einkristallen erschlossenen Werten von Waibel und Schottky.¹⁾ Rechnet man die gefundenen Sperrschichtwiderstände auf diese geringe Schichtdicke um, so erhält man außerordentlich kleine Leitfähigkeitswerte von der Größenordnung $10^{-15} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, d. h. um mindestens 6–7 Zehnerpotenzen gegenüber den normalen Oxydulwerten bei Zimmertemperatur verringert. Es liegt zur Zeit kein Grund vor, diese hochsperrende Wirkung einer angelagerten Fremdschicht zuzuschreiben, da die Oberflächen mit allen Vorsichtsmaßnahmen ins Hochvakuum eingebracht wurden und sämtlich nach Beschießung die beschriebenen Eigenschaften zeigten. Ob die Annahme einer selektiven Sauerstoffentfernung voll ausreicht, um den sehr großen Leitfähigkeitssprung an der Oberfläche zu erklären, erscheint fraglich.

Die neuerdings von Teichmann²⁾ entwickelte Theorie der Sperrwirkung infolge Potentialtrichterbildung an Mischkristallen der Grenzschicht ist für den vorliegenden Fall nicht anwendbar, weil an der freien Oberfläche die Bedingung einer angrenzenden Metallbelegung fehlt, andererseits eine Potentialtrichterbildung nur die Polarität der Leitfähigkeit, nicht aber die sehr geringe Leitfähigkeit an sich erklären würde. Man wird annehmen müssen, daß wir es in der Oberflächenschicht mit Molekülzuständen außerordentlicher Verarmung solcher Energieniveaus zu tun haben, die normalerweise unter Befreiung von Leitungselektronen erreicht werden können. Welcher Mechanismus diese Oberflächenveränderung hervorruft, bleibt allerdings noch unklar.

Hrn. Prof. B. Gudden möchte ich auch an dieser Stelle für wertvolle Hinweise und Förderung der vorliegenden Arbeit herzlichst danken. Zu besonderem Dank bin ich der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft verpflichtet, die durch Gewährung eines Forschungsstipendiums die Durchführung ermöglichte.

1) F. Waibel u. W. Schottky, a. a. O.

2) H. Teichmann, *Ann. d. Phys.* [5] **13**, S. 649. 1932.

Erlangen, Physikal. Institut der Universität, Juni 1932.

(Eingegangen 1. August 1932)

Kinematographische Elektronenmikroskopie von Oxydkathoden

Von E. Brüche und H. Johannson

(Aus dem Forschungs-Institut der AEG)

(Mit 13 Figuren)

Zu einem Vortrag des einen von uns¹⁾ hatten wir unter Benutzung unseres Elektronenmikroskops²⁾ das Verhalten mehrerer Oxydkathoden bis zum Durchbrennen kinematographiert. Durch die Verwendung lichtstärkster Optik und durch die Bequemlichkeit, die die Benutzung des zusammenhängenden Filmbandes für die Photographie veränderlicher Objekte auch bei Einzelaufnahmen mit sich bringt, gelang es, Vorgänge lückenlos festzuhalten, die wir selbst bisher selten beobachtet hatten.

Bei der Vorführung der fünf Filmstreifen, deren jeder einen Vorgang von rund 2 Std. wahrer Dauer auf etwa 2 Min. Vorführdauer zusammenraffte, zeigte sich, daß wir an einzelnen Stellen mehr als eine Fixierung dessen erreicht hatten, was man besser direkt auf dem Leuchtschirm sieht. Bei der Zeitraffung, die durch die bildweise Aufnahme des relativ lichtschwachen Vorgangs bedingt war, wurden einzelne Veränderungen verfolgerbar, die uns bei direkter Beobachtung entgangen waren und wegen ihrer geringfügigen Änderung mit der Zeit auch entgehen mußten.³⁾

Wenn auch Einzelbilder die Lebendigkeit eines Filmstreifens nicht zu vermitteln vermögen, so wird es doch möglich sein, an ihnen die einzelnen Phasen der Zerstörung einer technischen Oxydkathode durch den Betrieb und die Unterschiede im Verhalten verschiedener Kathoden zu studieren.

1) E. Brüche, vorgetragen am 17. Juni in der Sitzung der Dtsch. Phys. Ges. und der Ges. f. techn. Phys. Berlin.

2) E. Brüche u. H. Johannson, Naturw. 20. S. 49, 353. 1932.

3) Dieses Beispiel zeigt, wie nützlich die kinematographische Methode auch für die Beobachtung der anorganischen Natur sein kann, eine Erkenntnis, die sich die Technik schon lange zunutze gemacht hat.

I. Versuchsanordnung und Versuchsdurchführung

Unsere Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. *M* ist das elektrische Elektronenmikroskop, das das Bild der Kathode durch das elektronenoptische Linsensystem *e* auf den Fluoreszenzschirm *s* in etwa 8 cm Größe projiziert. Die Vakuumglocke, in der die elektronenoptische Bank steht, ist kurz hinter dem Schirm durch eine planparallele Glasplatte *g* abgeschlossen, vor der auf zwei Reitern einer optischen Bank montiert der

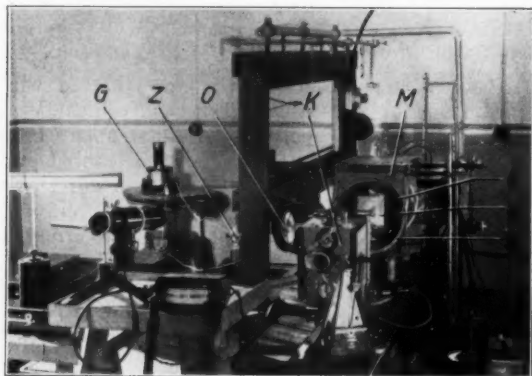


Fig. 1. Versuchsanordnung für die Kinaufnahme mit dem Elektronenmikroskop

Kinoapparat *K* angeordnet ist. Wir verwandten eine Askania-kamera mit eingebauter Übersetzung, bei der eine Umdrehung der Kurbel gerade ein Bild ergibt. Die Kamera, die sich bereits für Nordlichtaufnahmen gut bewährt hatte¹⁾, war mit der lichtstärksten bekannten Optik, dem Astro-RK-Objektiv, ausgestattet, das bei 50 mm Brennweite das Öffnungsverhältnis 1:1,25 besitzt. Um ein nur relativ wenig verkleinertes Bild auf dem Film zu erhalten, mußte die Entfernung zwischen Leuchtschirm und Linse auf 18 cm reduziert werden. Das hatte so starke Randverzeichnungen zur Folge, daß wir schon bei der Aufnahme die Randbezirke abdeckten.

Als Leuchtmaterial des Fluoreszenzschirmes wählten wir das photographisch wirksame, blau leuchtende Calciumwolframat,

1) C. Störmer, *Phys. Ztschr.* **32**, S. 543. 1932.

als Filmmaterial den Agfa-Positivfilm, der billig und für dieses Fluoreszenzlicht recht empfindlich ist. Die Belichtungszeiten pro Bild schwankten unter den Aufnahmereihen zwischen 3 und 6 Sek. Zur Kontrolle der Bildhelligkeit während der mehrstündigen Aufnahmen war der Leuchtschirm durch eine Kondensoroptik *O* auf eine Photozelle *Z* abgebildet, deren Strom ein Beobachter am Galvanometer *G* verfolgte.

Das für die Filmaufnahmen verwandte Elektronenmikroskop war das gleiche, das schon in der zitierten Naturw.-Arbeit kurz beschrieben worden war. Die der Kathode zugekehrte Kreisblende hatte eine Öffnung von 1 mm. Das Instrument wurde bei 650 Volt Elektronen-Gesamtgeschwindigkeit benutzt. Es ergab sich bei den gewählten Abständen eine 75–90fache Vergrößerung. Der vom Mikroskop abgebildete Kathodenbezirk war etwa 0,7 mm im Durchmesser groß, wovon ein Kreisbezirk von 0,5 mm auf den Film gebracht wurde, wobei der Bezirk eine Größe von 14 mm erreichte.

Bei allen Versuchen wurden gleichartige Plankathoden nach Hertz-Ende benutzt. Sie bestanden aus einem Kreisscheibchen aus Nickelblech, das bei 0,1 mm Dicke 3 mm Durchmesser hatte. Dieses Blech war auf zwei Wolframdrähte von 0,3 mm Dicke aufgeschweißt, wie es Fig. 2 zeigt. Durch die Glühwärme der vier zum Plättchen führenden Drähte wurde die Kathode geheizt, deren Temperatur bei einem Teil der Aufnahmen mit einem optischen Pyrometer (im Vordergrund links) gemessen wurde.

Die Versuche wurden wie folgt durchgeführt. Das fertig auf die Heizdrähte geschweißte Kathodenplättchen wurde in üblicher Weise pastiert, indem es mehrere Male mit einer Paraffinölaufschwemmung von Thoriumoxyd dünn bestrichen und dann bis zum Verdampfen der flüchtigen Bestandteile elektrisch geheizt wurde. Nachdem nun mit einer geeignet geschliffenen Stahlnadel unter einer Mikroskoplupe ein Strichnetz eingekratzt worden war, wobei sich eine einfache Schlittenführung mit Hilfe zweier Dreiecke sehr bewährte, wurde die Kathode sofort ins Vakuum überführt. Nach möglichst weitgehendem Evakuieren (Kühlung mit flüssiger Luft) nahmen wir



Fig. 2. Kathode mit Heizfäden und eingekratzten Strichen (Kathodendurchmesser: 3 mm)

bei möglichst geringem Glühen die notwendigen Einstellarbeiten vor, wonach die Aufnahmen beginnen konnten.

Bei den Aufnahmen wurde nach Belichtung jedes Bildes die Heizung so nachreguliert, daß die Gesamthelligkeit wieder den Wert des ersten Filmbildes erreichte. Die mit der Photozelle kontrollierte Bildhelligkeit blieb also während eines ganzen Films bis zum Durchbrennen der Heizdrähte konstant. Die hierzu notwendige Heizungserhöhung war gering. Sie betrug von Bild zu Bild etwa 0,01 % des Heizstromes. Dieser Wert

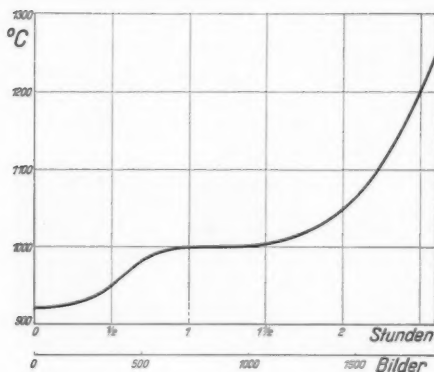


Fig. 3. Verlauf der Kathodentemperatur von Kathode I während der Aufnahme

der Kathode I über der Zeit bzw. der Bildnummer des Filmstreifens aufgetragen ist. Daß die notwendige Heizungserhöhung nicht noch geringer war, wie man es beim normalen Betrieb gewöhnt ist²⁾, mag seinen Grund vorzugsweise darin haben, daß in dem Versuchsraum trotz der Kühlung noch sehr erhebliche Dampfmengen vorhanden waren, die dauernd von dem großen Fettschliff der Abschlußplatte *g* (vgl. Fig. 1) abgegeben wurden. Als wir später die Dampf-
abgabe dieses Fettschliffes durch eine besondere Wasser-

1) Über den Übergang von „schwarzen“ Temperaturen auf „wahre“ Temperaturen vgl. H. D. Arnold, *Phys. Rev.* 16. S. 70. 1920. Danach ist zu erwarten, daß bei Oxydkathoden die wirklichen Temperaturwerte nur wenig über den gemessenen liegen, so daß der Unterschied vernachlässigt werden kann.

2) Eine Kathode mit 2 Std. Brenndauer ist technisch natürlich unbrauchbar.

ist natürlich nur ein mittlerer Wert, denn die Bildhelligkeit blieb nach Inbetriebnahme der Kathode zunächst längere Zeit auf einem nahezu konstanten Wert und änderte sich dann schneller und schneller entsprechend dem Ermatten der Kathode. Dieser Vorgang spiegelt sich deutlich in Fig. 3 wieder, in der die pyrometrisch gemessene schwarze¹⁾ Kathodentemperatur

Brück

kühl
Lebe
schei
schri
auch
gewe

fisch
nisch
ram
mein
Emis
der
häng
Rech
den
geme
sions
spezi
um,
ganz
gleich
tiere
so
1 m
Pun
Krei
getra
unte
trach
thod
da i
gege
bild
volle
erha
die I

Insti
mit d
Arbe

Tech

kühlung verringerten, zeigten die Kathoden zwar eine längere Lebensdauer, doch verloren damit auch die beobachteten Erscheinungen an Mannigfaltigkeit. Für das Auftreten der beschriebenen Erscheinungen scheint also ein gewisser, wenn auch sehr kleiner Gasrest in der Versuchsanordnung vorteilhaft gewesen zu sein.

An allgemeinen Kathodendaten interessiert noch der spezifische Emissionsstrom. Wie bei Sättigung für eine technische Oxydkathode¹⁾, thoriertes Wolfram²⁾ und reines Wolfram³⁾ ganz allgemein der spezifische Emissionsstrom von der Temperatur abhängt, zeigt Fig. 4.⁴⁾ Rechnen wir die bei den Filmaufnahmen gemessenen Emissionsstromwerte auf spezifische Emission um, indem wir die ganze Kathode als gleichmäßig emittierend betrachten, so erhalten wir 1 mA/cm². Dieser Punkt ist als offener Kreis in Fig. 4 eingetragen. Man kann auch so rechnen, daß man nur die direkt unter der ersten Blende gelegene Fläche als emittierend betrachtet. In diesem Fall nimmt man an, daß die übrigen Kathodenbezirke zunächst kaum wesentlich zu emittieren vermögen, da ihnen die Fläche der negativ geladenen Mikroskopblende gegenüberliegt. Unter der Grenzzannahme, daß nur der zur Abbildung gelangende Kathodenbezirk emittiert, würden wir den als vollen Kreis in Fig. 4 eingetragenen Punkt bei 20 mA/cm² erhalten. Was nun auch richtig sein mag, soviel ist sicher, daß die Emission der Kathode während unserer Versuche mindestens

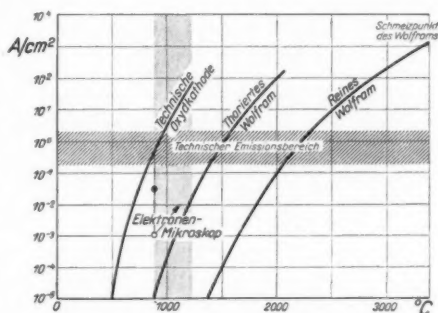


Fig. 4. Spezifische Emission verschiedener Kathoden und Lage des Emissionsbereichs bei Anwendung des elektrischen Elektronenmikroskops

1) Die Werte wurden uns von dem Röhrenlaboratorium unseres Instituts zur Verfügung gestellt. Sie wurden an Kathoden erhalten, die mit der gleichen Oxydschicht aktiviert waren wie die Kathoden dieser Arbeit, so daß ein unmittelbarer Vergleich möglich ist.

2) S. Dushman, Gen. El. Rev. **26**, S. 156. 1923.

3) H. A. Jones u. J. Langmuir, Electr. Rev. **30**, S. 312. 1927.

4) Vgl. auch H. Simon, im Buche von Petersen, Forschung und Technik, S. 397. 1930 (Springer).

eine Zehnerpotenz unter dem Sättigungswert blieb, der mit der Kathode zu erreichen gewesen wäre. Daran ändert auch die Tatsache nichts, daß im Verlaufe der Aufnahmen der gesamte Emissionsstrom um rund eine Zehnerpotenz stieg, wie es der an den leeren Kreis der Fig. 4 angeschlossene Pfeil zeigt, der die mittlere spezifische Emission der Kathode angibt. Diese Steigerung bedeutet keine Änderung der Emission des abgebildeten Kathodenbereichs, denn die Bildhelligkeit war — wie beschrieben — stets konstant. Die Emission 20 mA/cm^2 (voller Kreis bei Fig. 4) stellt also in diesem Fall die obere Grenze der spezifischen Emission bei dem abgebildeten Kathodenbereich dar. Die Steigerung der Gesamtemission bedeutet, daß die Emission der abgedeckten Kathodenbezirke mit dem stärkeren Heizen, das beim Ermatten des Abbildungsbereichs notwendig wurde, mehr und mehr in den Vordergrund trat.

Daß die zur Abbildung notwendige spezifische Emission über eine Zehnerpotenz, vielleicht sogar zwei Zehnerpotenzen unter der technischen Emission einer Kathode liegt, gibt die Hoffnung, daß sich die Vergrößerung des elektrischen Mikroskops noch sehr erheblich steigern und dann, falls die Abbildungsgüte nicht zu schlecht wird, die Vergrößerungsgrenze des Lichtmikroskops durchbrechen läßt.

II. Versuchsmaterial

Es folge nun die Beschreibung unserer Ergebnisse an Hand der Figuren, die die wichtigsten Bilder von drei der fünf aufgenommenen Filme enthalten. Jeder der drei Filme zeigt ein anderes Verhalten der Kathode. Die Auswahl der Bilder aus den Filmen erfolgte nicht unter Einhaltung gleicher Zeitabstände entsprechend dem wirklichen Ablauf der Erscheinungen, sondern so, daß die Änderungen von Bild zu Bild etwa gleich stark wurden. Insbesondere ist der Vorgang des normalen Brennens bei kleiner (konstanter) Heizung stark abgekürzt worden, da er keine großen Änderungen zeigt, während zur Schilderung der schnellen Vorgänge kurz vor dem Durchbrennen zum Teil sehr nahe benachbarte Filmbilder ausgewählt sind. Zur Wiedergabe in den Figuren sind die Filmbilder soweit vergrößert worden, daß sie rund zwei Drittel der Größe des Fluoreszenzschirmbildes haben. Die tatsächliche Vergrößerung der wiedergegebenen Bilder in diesem Heft ist rund 50 fach gegenüber der Kathode.

In Tab. I sind zunächst die wichtigsten Angaben über die drei Aufnahmeserien zusammengestellt:

Brüche

Kathode
Zahl deGesicht
thode
Vergröß
Leuc
Vergröß
ArbeBelicht
Bildabs
GesamtK
bildern
netz v
ritzt v
W
ratur
drähte
des Fi
die auI
in un
schein
auf d
dunkel
auf de
der Er
unsere
emitti
mehr
Negat
dieses
Dieser
jederI
bei un
negati1
substan

Tabelle 1

	Kathode I	Kathode II	Kathode III
Kathodenfläche	rauh, geschabt	blank, poliert	blank, poliert
Zahl der Pastierungen . .	15 mal	30 mal	15 mal
Gesichtsfeld auf der Kathode	0,5 mm	0,6 mm	0,5 mm
Vergrößerung auf dem Leuchtschirm	90 fach	76 fach	85 fach
Vergrößerung in dieser Arbeit	50 fach	55 fach	50 fach
Belichtung pro Bild . .	3 $\frac{1}{2}$ s	6 s	5 s
Bildabstand	5 s	10 s	6 s
Gesamtzahl der Bilder. .	1825	1500	1172

Kathode I. Die erste wiedergegebene Serie von 15 Einzelbildern rührt von einer Kathode her, auf die ein feines Kreuznetz von rund 0,1 mm Strichabstand nach dem Pastieren geritzt worden war.

Während der Aufnahmereihe stieg die „schwarze“ Temperatur von 920 bis 1250°C, bei welcher Temperatur die Heizdrähte der Kathode durchbrannten (vgl. Fig. 3). Bildnummer des Films und Temperatur sind neben den Bildern angegeben, die außerdem durchlaufend numeriert sind.

Die Aufnahmen der Fig. 5 zeigen lückenloser die schon in unserer Naturw.-Veröffentlichung kurz beschriebenen Erscheinungen. Im Anfangsstadium emittiert die Oberfläche bis auf die Striche relativ gleichmäßig. Die Striche selbst sind dunkel, da dort die Emissionssubstanz fortgekratzt ist. Schon auf den nächsten Bildern erkennen wir, daß ein Abwandern der Emission¹⁾ zu den vertieften Strichen stattfindet. Bei Bild 6 unserer Fig. 5 ist aus dem nichtemittierenden Netz ein stark-emittierendes Netz geworden. Es sieht aus, als ob wir nicht mehr das richtige Emissionsbild, sondern sein photographisches Negativ sehen, weswegen wir zur schnelleren Verständigung dieses Bild künftighin als „negatives Bild“ bezeichnen wollen. Dieser Vorgang der Umkehr des Netzbildes zeigte sich bei fast jeder der bisher von uns untersuchten Kathoden.

Die Erscheinung der Umkehr des Leuchtbildes erfolgt bei unserer Versuchsreihe mehrfach: Bild 1 ist positiv, Bild 6 negativ, Bild 11 positiv, Bild 13 negativ. Scheinbar unabhängig

1) Der Leser beachte, daß wir von Emission, nicht Emissionssubstanz, sprechen!

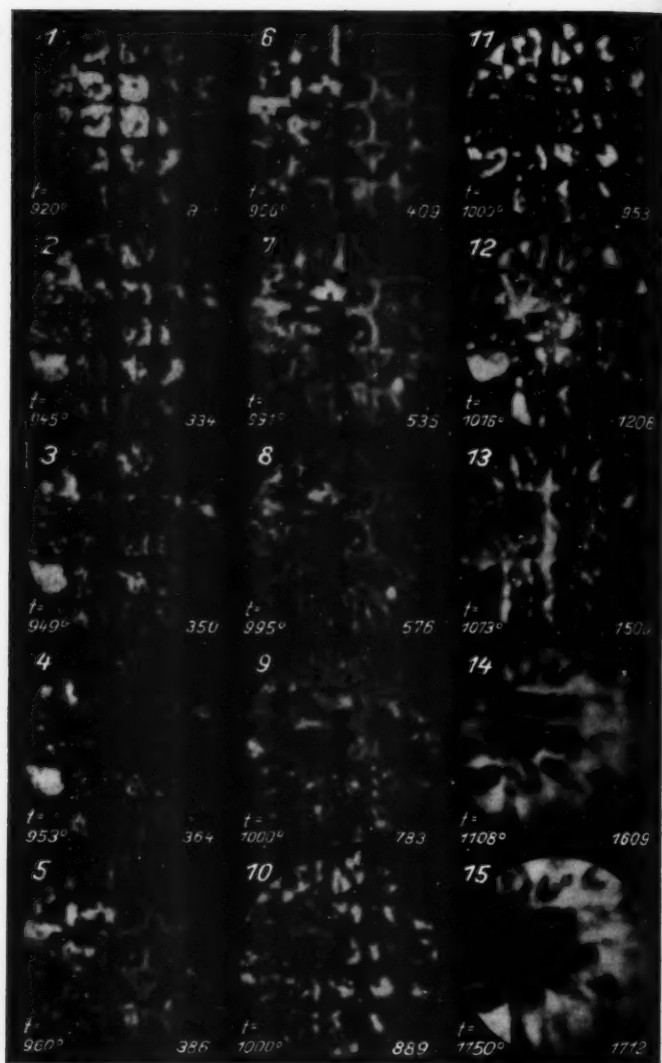


Fig. 5. Reihenbilder der Zerstörung von Oxydkathode I
(Links unter den Einzelbildern die pyrometrisch gemessene „schwarze“
Temperatur, rechts die Nummer des Bildes im Film)

davon beginnt sich von Bild 6 ab ein völlig emissionsfreies Gebiet auszubilden. Die Temperatur ist inzwischen auf rund 1000°C gestiegen. Auf Bild 14 ist das emissionsarme Mittelgebiet bereits sehr deutlich erkennbar. Hat sich dieser dunkle Fleck erst zu bilden begonnen, so steht — Konstanthalten der Bildhelligkeit angenommen — das Durchbrennen der Kathodendrähte nahe bevor. Nach Bild 14 konnten bei Weitersteigerung der Temperatur nur noch 200 Bilder bis zum Durchbrennen aufgenommen werden entsprechend rund 10 Min. Zeit.

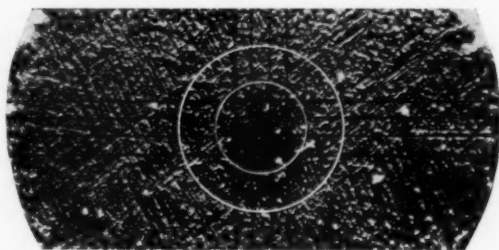


Fig. 6. Lichtmikroskopisches Bild der Oxydkathode I nach langem Brennen (Kathodendurchmesser 3 mm)

Ein Ausschnitt der ausgebauten und mikrophotographierten Kathodenkreisscheibe ist in Fig. 6 gezeigt, wobei das Strichnetz, das auf dem Original fast unsichtbar ist, schwarz nachgezogen wurde. Der innere der außerdem auf die Kathode gezeichneten weißen Kreise gibt den Bildausschnitt, wie er bei den Bildern der Fig. 5 gewählt worden war, der äußere Kreis den Durchmesser der Öffnung der ersten abbildenden Blende (1 mm). Leider ist auf der Mikroaufnahme nicht mehr viel an Einzelheiten zu sehen, denn der mittlere Kathodenbereich ist weitgehend ausgebrannt.

Kathode II. Bei der Auswahl der zweiten Bildserie ist Hauptwert auf die Verfolgung des wachsenden emissionsfreien Gebietes gelegt worden, während die zwischen Bild 1 und 4 erfolgende Umkehrung des Netzes, wie sie bei der ersten Kathode diskutiert wurde, hier sehr stark gekürzt wiedergegeben ist. Bemerkt sei, daß diese Kinoaufnahme die erste ist, die wir überhaupt durchführten, weswegen die Aufnahmen photographisch weniger gut sind als bei Kathode I und III.

Für die Aufnahmen der Kathode II wurde das Gesichtsfeld gegenüber Kathode I im Verhältnis 17:14 vergrößert.

Wegen des großen Gesichtsfeldes und da außerdem die Kathode nicht einwandfrei justiert war, traten am linken unteren Rand der Bilder starke Bildverzerrungen auf. Wir haben den Bildausschnitt trotzdem für die Wiedergabe nicht verkleinert, einerseits um diese Erscheinung der Randverzerrung einmal zu zeigen, andererseits, um hinsichtlich des Ortes, an dem das dunkle Gebiet auftaucht, keine falsche Vorstellung zu bedingen.

Bei allen unseren Kathodenuntersuchungen zeigte sich, daß die Emissionssubstanz von dem Durchstoßpunkt der optischen Achse des Systems aus endgültig zu verschwinden beginnt. Dabei ist scheinbar ganz ohne Bedeutung, ob dieser Punkt im Zentrum der Kathode oder näher dem Rande liegt, wie es sehr deutlich Fig. 10 zeigt. Diese Feststellung deutet darauf hin, daß es sich trotz der relativ weitgetriebenen Evakuierung des Gefäßes (Klebvakuum) sehr wahrscheinlich um einen Gaseffekt handelt, nämlich das Bombardement positiver Ionen. Diese Ionen, deren zerstörende Wirkung auf die Kathode bekannt ist, erhalten ihre hohe Geschwindigkeit in dem Beschleunigungsfeld zwischen den beiden Blenden und können daher die Kathode nur durch das Loch der ersten Blende erreichen. Nur wenn das Ionenbombardement merklich mitwirkt, werden wir die relativ schnelle Zerstörung unserer Kathoden verstehen können. Vielleicht ist auch die Art unserer elektronenoptischen Einrichtung für diese Frage von Wichtigkeit, denn das Mikroskopsystem wird die Ionen auf die Emissionszentren zu konzentrieren suchen.

Die Bildserie der Fig. 7 ist insofern besonders interessant, als in diesem Fall das Vakuum nicht sehr gut war, so daß die Zerstörungswirkung sehr ausgeprägt ist. Es erweckt den Anschein, als ob sich von einem Zentrum aus nach allen Seiten eine sehr schmale, stark leuchtende Ringzone verschiebt, hinter sich ein vollständig passives Gebiet zurücklassend. Diese von der Kathode aufsteigende Emissionsröhre, die von Bild 11 ab deutlich zu erkennen ist, bedingt starke Abbildungsdeformationen. Gegenüber dem laufenden Film, bei dessen Betrachtung man auch kleine Bildänderungen sehr deutlich wahrnimmt, ist dieser Vorgang in den Einzelbildern nicht sehr auffällig. Betrachten wir Bild 1 und Bild 6, so erkennen wir erst beim genauen Vergleich entsprechender Striche, daß das Koordinatennetz deformiert ist, und zwar erscheint das ganze Bildfeld zum Störungszentrum hin zusammengerafft zu werden. Noch wesentlich deutlicher zeigt eine unserer ersten Aufnahmen mit dem Elektronenmikroskop,

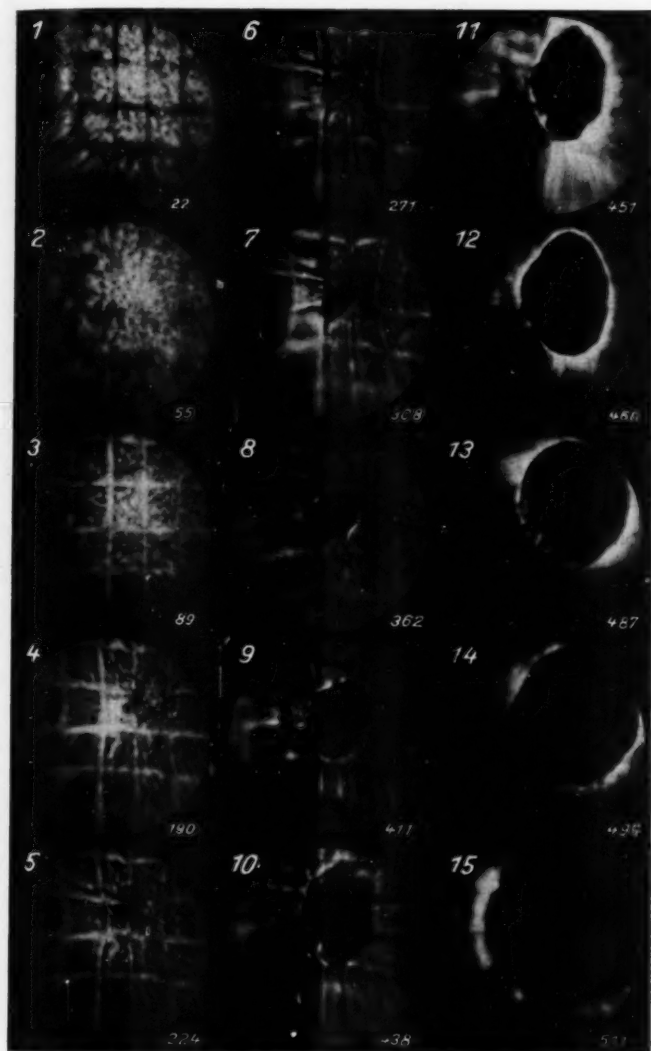


Fig. 7. Reihenbilder der Zerstörung von Oxydkathode II
(Vorhandensein geringer Gasmengen im Versuchsgefäß)

die in Fig. 8 mit Nachzeichnung der Netzstriche wiedergegeben ist, diese kissenförmige Verzeichnung, deren Beseitigung uns dann durch geeignete Wahl der Mikroskopblenden, Abstände und durch weitgehendes Evakuieren gelungen ist.¹⁾ Wie weit diese Gaserscheinungen Vorgänge dicht vor der Kathode sind bzw. auf dem Wege zwischen Kathode und Leuchtschirm mitbestimmt werden, kann noch nicht entschieden werden.

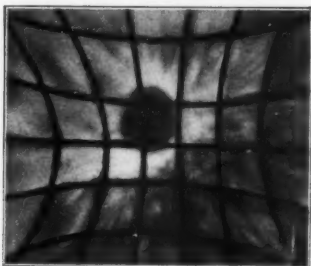


Fig. 8. Verzerrung eines quadratischen Netzes durch Raumladungseinfluß bei der Abbildung mit dem Elektronenmikroskop

zeigt, nach denen nicht emittierende Emissionssubstanz vorhanden ist. Wahrscheinlich spielt hier die Raumladung eine wesentliche Rolle, die eine Wolke über der Emissionsschicht ausgebreitet hat, so daß die Sicht auf die Kathode versperrt ist.

Kathode III. Die letzte Serie von zweimal 15 Bildern (Fig. 9a u. b) zeigt neben dem, was die Kathoden I und II erkennen ließen, abermals einen neuen Vorgang, der bei unseren bisherigen Versuchen nur sehr selten beobachtet wurde, da die Kathodenheizdrähte meist durchbrannten, bevor die Kathode auf die zu dieser Erscheinung notwendige hohe Temperatur gekommen war. Für diese Aufnahmeserie, bei der die Temperaturbeobachtung leider nicht durchgeführt worden war, ist das Gesichtsfeld wieder wie bei Kathode I gewählt.

1) Inzwischen haben B. v. Borries und E. Ruska über eine kurze Raumladungslinse berichtet (Ztschr. f. Phys. 76. S. 649. 1932). Das dort in Fig. 3 wiedergegebene Schema eines quadratischen Netzes ist in seiner Verzerrung dem Bilde unseres Kathodennetzes beim Vorhandensein von Gas sehr ähnlich. Ob es gelingen wird, auch bei der Raumladungslinse diesen Verzeichnungsfehler zu beseitigen, ist noch nicht sichergestellt.

Besonders hingewiesen sei schließlich auf die Bilder 10 und 13 der Fig. 7, in denen sich links unten im passiven Gebiet nochmals kurzzeitig wieder das Bild des darunterliegenden Kathodenteils zu zeigen scheint, obwohl diese Stellen in den vorhergehenden Bildern nicht mehr emittierten. Es scheint danach, als ob die Emissionssubstanz noch nicht vollständig zerstört worden, sondern nur passiv ist, wie es auch der Vergleich der Aufnahmen von Fig. 6 rechts

beson
rung
ausge
und
ab ve
Bild
Doch
der
herig
Emis
sions
dicht
liegen
kenn
Bild
der z
Herv
auch
fach
thod
merk
stets
Inter
thod
steig
kont
kaun
fast
gleich
kaun
das
Bild

hellig

drant
sind
wurd
trate
ratur
ansp
den
letz
Ein
besei

Bis Bild 13 zeigt die Serie schon Bekanntes, wenn auch besonders deutlich. Zwischen Bild 1 und 6 ist die Wanderung des Leuchtens in das Kreuz und die Bildung eines sehr ausgeprägten „negativen Bildes“ zu erkennen. Zwischen Bild 6 und 11 bildet sich der emissionsfreie Mittelbereich. Von da ab verarmt die Kathode schnell an Emissionszentren, bis bei Bild 13 nur noch sehr wenige starke Zentren übrig sind. Doch nun beginnt eine grundlegende Änderung im Verhalten der Kathode. Während einerseits in Fortsetzung der bisherigen Vorgänge ein weiteres Verschwinden von kleineren Emissionszentren eintritt, wachsen andererseits manche Emissionszentren oder tauchen sogar neu auf. So zeigt z. B. das dicht neben den Bildziffern 13, 14, 15 und 16 am Bildrand liegende Zentrum ein sehr starkes Wachstum. Ebenso erkennen wir, wie sich von Bild 16 zu Bild 18 am unteren Bildrand ein starkes Zentrum entwickelt, während gleichzeitig der zuerst betrachtete Leuchtpunkt stark zurückgeht. Dieses Hervortreten und Verschwinden einzelner Leuchtpunkte, das auch auf den übrigen zeitlich eng benachbarten Bildern mehrfach zu verfolgen ist, kann so schnell erfolgen, daß das Kathodenbild in lebhafter Bewegung szintilliert. Dabei ist bemerkenswert, daß das Aufleuchten der Emissionszentren fast stets an neuen Stellen erfolgt. Es ist also nicht so, daß die Intensität einfach zwischen einigen wenigen Punkten der Kathode pendelt. Wenn wir die Kathodentemperatur weiter steigern, zeigt sich abermals etwas Neues. Es beginnt ein kontinuierlicher Emissionsuntergrund aufzutreten. Bei Bild 28 kaum sichtbar, hat er bei Bild 29 in seiner Helligkeit schon fast die einzelnen helleuchtenden Einzelzentren erreicht.¹⁾ Vergleichen wir dieses Bild mit den Bildern 1—10, so finden wir kaum eine Ähnlichkeit.²⁾ Allein im Mittelbezirk glaubt man das eingekratzte Kreuz noch undeutlich zu erkennen. Auf Bild 30, dem letzten Bild, das vor dem Durchbrennen der

1) Für den letzten Teil dieser Bildreihe ist die Konstanz der Bildhelligkeit nicht mehr erfüllt.

2) Auf den beiden letzten Bildern sind im rechten unteren Quadranten scharf abgegrenzte dunkle Flecke zu erkennen. Diese Flecke sind nicht reell, sondern durch Schirmermüdung zu erklären. Zwar wurde für jede Aufnahmereihe ein neuer Leuchtschirm verwandt, doch traten infolge des Vorhandenseins von Fettdampfresten in der Apparatur meist schon während einer Aufnahmeserie an einzelnen stark beanspruchten Stellen Ermüdungserscheinungen auf, die jedoch die auf den Figg. 5, 7, 9a u. b wiedergegebenen Bilder bis auf diese beiden letzten Bilder der Fig. 9a und b nicht merklich entstellt haben. — Ein neuer Drehschirm, der im Vakuum langsam bewegt werden kann, beseitigt diesen Mangel der bisherigen Anordnung.

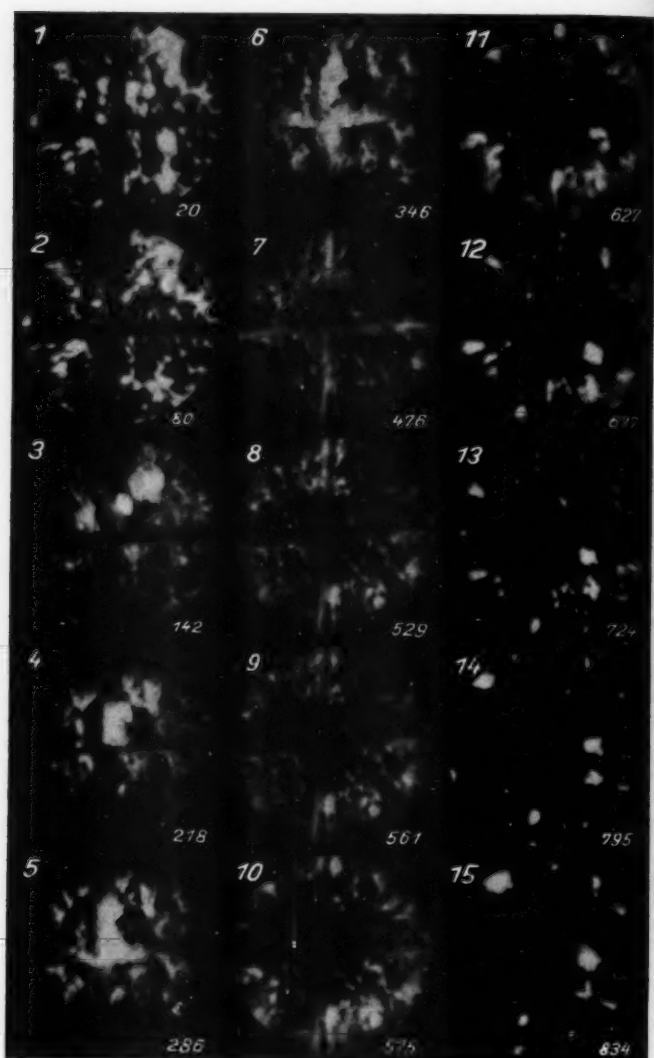


Fig. 9a. Reihenbilder der Zerstörung von Oxydkathode III

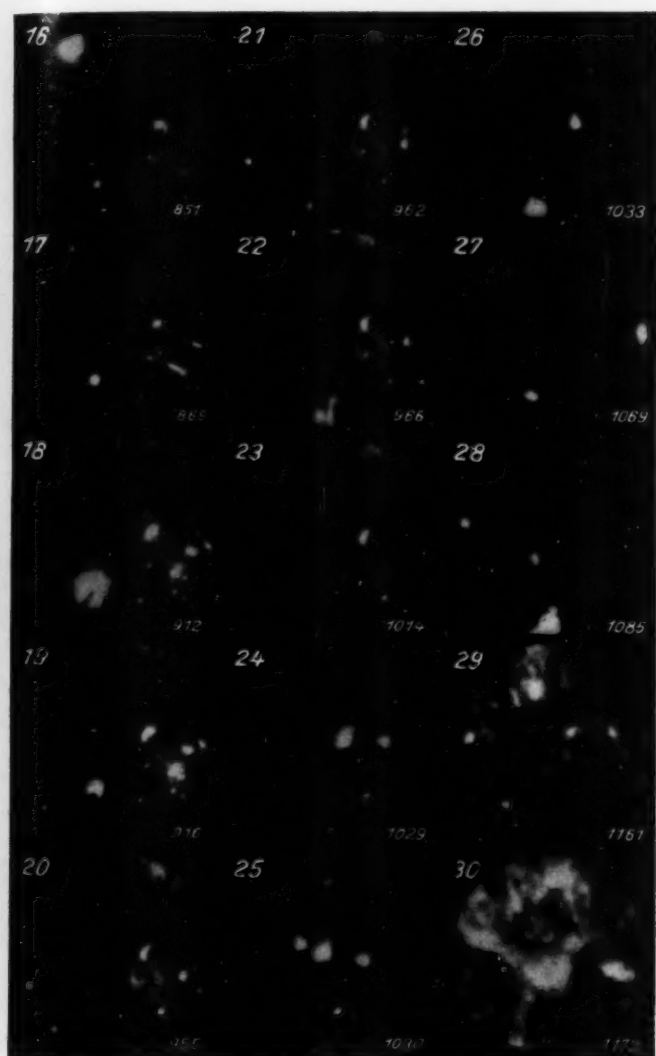


Fig. 9b. Reihenbilder der Zerstörung von Oxydkathode III

Kathode erhalten wurde, ist auch diese Andeutung eines Zusammenhanges mit den Anfangsbildern verschwunden.

Besonders in diesem Fall wird die Mikrophotographie der Kathode interessieren, wie sie *nach* den Experimenten erhalten wurde. Auf der in Fig. 10 wiedergegebenen Aufnahme,

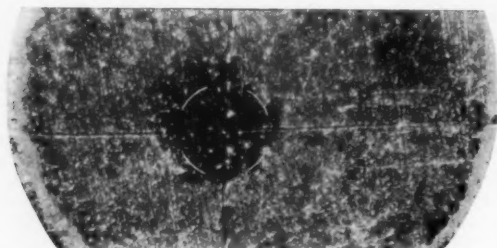


Fig. 10. Lichtmikroskopisches Bild der Oxydkathode III nach den Versuchen (Kathodendurchmesser 3 mm)

auf der der Gesichtsfeldausschnitt entsprechend den Figg. 5, 7, 9a u. b angedeutet ist, prägt sich das zerstörte Mittelgebiet zwar deutlich aus, doch bringt ein Vergleich des lichtmikroskopischen und der letzten elektronenmikroskopischen Bilder auch bei stärkerer Vergrößerung nichts Greifbares.

Zu einer Deutung des Szintillierens fehlt uns experimentelles Material, denn wir wissen noch nicht, ob den einzelnen wachsenden Emissionszentren Emissionsbrocken auf der Kathode entsprechen, die selbst in ihrer Größe anwachsen, oder ob es Restbestände der Oxydsubstanz sind, die, von Anfang an vorhanden, nur nacheinander zur Emission gelangen. Die letztere Erklärungsmöglichkeit hat eine größere Wahrscheinlichkeit. Wir hätten in diesem Falle die Emissionsfläche als eine Schar kleinster Oxydkathoden aufzufassen, die bei verschiedenen Temperaturen zu emittieren beginnen und bei Temperatursteigerung nach sehr starker Emission, die durch Selbsterhitzung infolge Ionenbombardement noch gesteigert wird, schnell ausbrennen. Auch die eventuelle Mitwirkung von Raumladungswolken ist zu berücksichtigen.

III. Zur Deutung des negativen Bildes

Bevor wir daran gehen können, die verschiedenen Elektronenmikroskopbeobachtungen zu verwerten, werden wir zu prüfen haben, ob das, was sich im Elektronenmikroskop zeigt,

Brüche

auch
Daß st
spielen
kutiert
skops,
wolken
erkann
Gasm
rufen,
Grund

N
ladun
nämli
Kath
berü
diese
Rille
einer
geno
Elek
Geg
mikr
ober
so e
sehr
Heb
Hell
wir
(Hö

ver
zeig
auc
von
ers
sei
kei
Be
ach
Zu
de
ta

fe

auch wirklich ein Vorgang auf der Kathodenoberfläche ist. Daß störende Effekte stets bis zu einem gewissen Maße mitspielen und daß daher die Bilder mit gleicher Sorgfalt diskutiert werden müssen, wie z. B. die Bilder des Ultramikroskops, ist zweifellos. So sahen wir bereits, daß Raumladungswolken die Aussicht auf die Kathode versperren können, und erkannten durch die Aufnahmen der Kathode II, daß geringe Gasmengen im Versuchsraum starke Bilddeformationen hervorrufen, so daß der Vorgang des Ausbrennens der Kathode von Grund aus geändert erscheint.

Neben den Fehlern durch Gaskonzentration und Raumladung ist eine andere Deformation der Abbildungslinsen, nämlich durch Unebenheiten der Kathode, als Fehlermöglichkeit zu berücksichtigen. Zur Erläuterung dieses Effektes zeigt Fig. 11 eine Rille in der Kathodenoberfläche mit einer senkrecht zur Oberfläche angenommenen Anfangsrichtung der Elektronenbündel. Stellen wir die Gegenstandsebene des Elektronenmikroskops auf eine Höhe etwas oberhalb der Kathodenfläche ein, so erscheint die Rille in der Mitte sehr stark emittierend. Diesen Fehler erkennt man durch Heben und Senken der Bildebene, wodurch die Rille ihre Helligkeit ändert, dunkle Ränder bekommt usw. Der Fehler wird *im Prinzip* bei starken Unebenheiten der Kathoden (Höhendifferenzen von 0,01 mm) stets vorhanden sein.

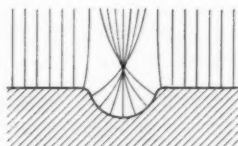


Fig. 11. Schema
über Abbildungsdeformation
an einer Unebenheit

Bei dieser Sachlage wird man mit der Deutung schwer verständlicher Erscheinungen, die das Elektronenmikroskop zeigt, besonders vorsichtig sein müssen. Die Verff. sind daher auch weit davon entfernt, für das „negative Bild“, das ihnen von allen beobachteten Erscheinungen am interessantesten erscheint, eine abschließende Erklärung geben zu wollen. Es seien im folgenden nur die verschiedenen Erklärungsmöglichkeiten nach dem Grade ihrer Wahrscheinlichkeit diskutiert. Bei einer Deutung des negativen Bildes wird man zu beachten haben, daß es eigentlich zwei Effekte sind, deren Zusammenwirken das negative Bild ergibt, nämlich Verschwinden der Emission an den pastierten Kathodenbezirken und Auftauchen der Emission an den unpastierten Stellen.

1. Es liegt nahe, die oben beschriebene Erscheinung des felddeformierenden Einflusses von Unebenheiten zur Erklärung

des negativen Bildes heranzuziehen, wie es uns die Herren Knoll und Houtermans vorgeschlagen haben, die entsprechende, auch bei ihren Kathodenuntersuchungen beobachtete Erscheinungen auf diese Weise erklären.

Wir konnten uns indessen nicht davon überzeugen, daß diese Erklärung auch auf unsere Beobachtungen *durchgehend* anwendbar ist. Es gelang uns, im Gegensatz zu Knoll-Houtermans, nicht, das negative Bild in das positive und umgekehrt dadurch überzuführen, daß wir durch Verstellen der Linsenbrennweiten die abzubildende Ebene gegenüber der Kathodenoberfläche hoben oder senkten. Bei uns trat die Bildumkehr selbständig in einem bestimmten Lebensstadium der Kathode von einem Punkte aus beginnend und stetig wachsend auf. Allein innerhalb emittierender Striche zeigten sich manchmal schwarze Linien, deren Breite von der Mikroskopeinstellung abhängig war. Für diese Fälle, für die die später genauer zu diskutierende Aufnahme Fig. 12 rechts oben ein Beispiel gibt, vermuten auch wir einen derartigen Effekt.

Bei Knoll-Houtermans und bei uns wird der Vorgang schon insofern recht verschiedenartig sein können, als bei ihnen die Striche *vor* dem Pastieren der Kathode eingekratzt werden, so daß in den Strichen von vornherein Oxydsubstanz sitzt. Es ist ein Zufall, daß unsere Kathode I außer dem Koordinatennetz, das *nach* dem Pastieren eingekratzt worden war, auch eine Riffelung hatte, die durch Schaben mit einem Rasiermesser *vor* der Pastierung bedingt war. Beide Systeme zeigte bereits Fig. 6. Wenn wir auch nichts Bestimmtes darüber auszusagen vermögen, ob die eine oder andere Gruppe von Strichen tiefer eingekratzt ist, so ist doch auffällig, daß die elektronenmikroskopischen Bilder der Fig. 5 allein das *nach* dem Pastieren eingekratzte Netz und allein bei diesem Netz die Bildumkehr zeigen.

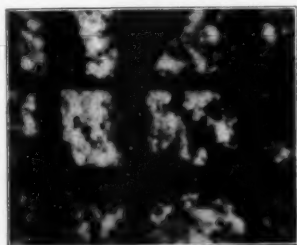
Daß indessen Unebenheiten auch für das Auftreten der von uns beobachteten Vorgänge von Wichtigkeit sind, haben wir besonders deutlich bei einer Kathode gesehen, bei der beim Ziehen der Striche ein Grat entstanden war. Die stärkste Emission wanderte auch jetzt zu den Strichen, ohne jedoch ganz in sie hinein zu gelangen.

2. Eine zweite Erklärungsmöglichkeit knüpft an die Beobachtungen bei einer Kathode an, die wir sogleich nach Auftreten des negativen Bildes zur lichtmikroskopischen Untersuchung aus dem Versuchsgefäß entfernten. Es zeigte sich, daß die zusammenhängende Oxydmasse sich von der metallischen Unterlage abgelöst hatte und bei dem Herausnehmen

der Kathode abfiel. Daß diese Substanz, die den Kontakt mit der Unterlage verloren hatte, nicht mehr emittierte, ist nicht verwunderlich. Daß andererseits die Striche ohne Oxydschicht stark emittierten, ist vielleicht dadurch zu erklären, daß Elektronenwolken aus den Ritzen zwischen Metall und Oxyd herausquollen. Das verwaschene Aussehen der Abbildung in solchen Fällen und die gelegentliche selbständige Verwandlung des negativen Bildes in ein normales Bild sprechen für diese Deutung.

3. Wir halten es schließlich nicht für ausgeschlossen, daß das negative Bild in manchen Fällen durch ein Wandern der Oxydschicht bedingt wird.

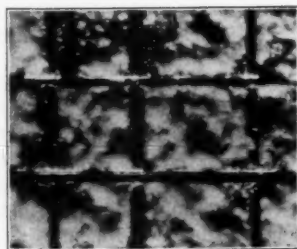
Wenn diese Vermutung richtig ist, so werden wir von der Mikroaufnahme mit dem Lichtmikroskop weitere Aufschlüsse erwarten. Da die Aufnahme der Fig. 6 natürlich nichts



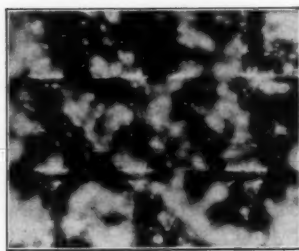
Elektr.mikrosk. Bild
Bei **Beginn** des Brennens



Elektr.mikrosk. Bild
Nach längerem Brennen



Lichtmikrosk. Bild
Bei **Beginn** des Brennens



Lichtmikrosk. Bild
Nach längerem Brennen

Fig. 12. Umkehr der Emissionsverteilung auf einer Oxydkathode nach längerem Brennen

zeigen kann, da sie erst *nach* Abschluß der ganzen Versuchsreihe aufgenommen wurde, haben wir einige besondere Versuche durchgeführt. Die polierte, aktivierte und mit dem Strichnetz versehene Kathode wurde bei Beginn der Versuche durch das Licht- und Elektronenmikroskop photographiert. Die erhaltenen Bilder zeigt die linke Reihe der Fig. 12. Dann wurde die Kathode solange in Betrieb gehalten, bis das negative Bild auftrat. Dieses elektronenmikroskopische Bild und das zugehörige lichtmikroskopische Bild zeigt die rechte Reihe von Fig. 12. Man erkennt zweierlei. Erstens ist die Oxydschubstanz von den nicht mehr emittierenden Kathodenstellen nur zum geringen Teil verschwunden. Zweitens zeigt sich in

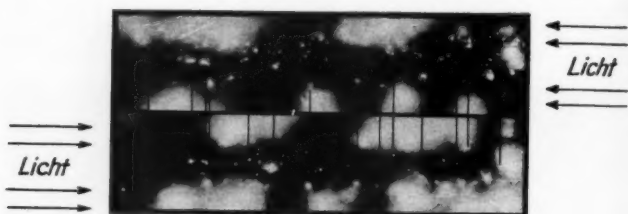


Fig. 13. Lichtmikroskopische Aufnahmen eines frei gekratzten Oxydkathodenbereiches nach mehrstündigem Betrieb in Beleuchtung von rechts (oben) und von links (unten) bei 260facher Vergrößerung

den vertikalen Strichen, die durch streifendes Licht in ihrer Längsrichtung¹⁾ beleuchtet sind, gegenüber den Strichen der unbenutzten Kathode eine körnige Oberfläche.

Da nicht nur kleine Körner von Emissionssubstanz, sondern auch Rekristallisationen infolge des Glühens eine ähnlich aussehende Oberflächenstruktur ergeben könnten, haben wir auch Mikroaufnahmen nach Drehung der Lichtquelle um 180° ausgeführt. Das Stück eines Striches ist in Fig. 13 in 260facher Vergrößerung und in verschiedener Beleuchtung wiedergegeben. Die hellen Punkte im Strich sind größtenteils bei beiden Beleuchtungsrichtungen erkennbar. Allerdings ist dieser Versuch nicht beweisend, denn auch eine von uns im Vakuum geglühte Kathode, die vorher nicht pastiert worden war, zeigte Kristallisationserscheinungen mit ähnlichen Effekten, die allerdings wesentlich weniger ausgeprägt waren.

1) Die horizontalen Striche zeigen bei entsprechender Beleuchtung das gleiche.

Ein wichtiger Beleg dafür, daß die hellen Punkte, deren Größe nach unseren lichtmikroskopischen Aufnahmen auf $1\ \mu$ zu schätzen ist, kleine Körperchen sind, die in den Strichen liegen, ist folgende Feststellung: *Ein Teil der hellen Punkte läßt sich durch Klopfen an der Kathode bzw. durch Abstreichen mit einem weichen Pinsel aus den Strichen entfernen.*

Für das eventuelle Wandern von Oxydsubstanz könnten verschiedene Erscheinungen maßgebend sein. Man wird daran denken, daß die Substanz der emittierenden Partikeln unterstützt durch das Aufheizen durch Ionenbombardement verdunstet und sich auf den blanken nichtemittierenden Kathodenteilen wieder kondensiert. Dieser Vorgang könnte als Destillation oder als Sublimation stattfinden. Mehr Wahrscheinlichkeit hat der Einfluß von Randwinkelercheinungen usw. infolge von Molekularkräften, ein Benetzen der blanken metallischen Flächen, durch die sehr stark erhitzte Oxydschicht, wobei auch elektrische Kräfte eine besondere Rolle spielen können.

Ob die Substanz nun sublimiert, infolge Kapillaritätswirkung zu den blanken, nicht emittierenden Stellen kriecht oder sonstwie dorthin gelangt, auf jeden Fall wäre bemerkenswert, wie dünn die zur Emission notwendige Schicht sein müßte. Diese Schicht scheint, obwohl das Lichtmikroskop nur einzelne Punkte zeigt, nach Aussagen des Elektronenmikroskops die Fläche ganz zu überziehen.

Daß Unebenheiten der Kathodenoberfläche eine wichtige Rolle für die Vorgänge auf ihr spielen, ist verständlich. Das würde sowohl für die Verdampfung die an konvexen Flächen leichter erfolgt, als auch für den Vorgang des Niederschlags gelten. Dabei wäre es auch gleichgültig, ob es sich um eine Kondensation oder eine Kapillarerscheinung handelt, die beide sehr stark krümmungsabhängig sind.

Wenn auch die Möglichkeit einer Wanderung von Oxydschicht nicht ganz von der Hand zu weisen ist, so ist sie doch ebensowenig bewiesen. Auf Grund des vorliegenden experimentellen Materials kann noch nicht zugunsten einer bestimmten Erklärungsmöglichkeit entschieden werden. Die endgültige Lösung der Frage des negativen Bildes muß vielmehr weiteren Untersuchungen überlassen bleiben.

Es war ein Zufall, daß bei den Aufnahmen der Kathode III die Wolframdrähte die starke Heizung so lange ausgehalten hatten, bis das Szintillieren auftrat. Dabei war die Kathodentemperatur an sich nur wenig gegenüber den übrigen Versuchen gesteigert worden. Wir haben, wie es Fig. 4 zeigt, bisher über-

haupt nur den kleinen Temperaturbereich der technischen Oxydkathode der Untersuchung unterzogen. Von der höchsten mit Glühkathoden erreichbaren Temperatur sind wir noch über 1000°C entfernt. Haben sich aber schon bei dem kleinen Vorstoß ins Gebiet höherer Temperaturen interessante Erscheinungen gezeigt, so ist die Möglichkeit weiterer neuer Feststellungen im Gebiete der Wolframemission durchaus gegeben. Es wird daher außer der Klärung des bereits vorliegenden Materials eine der nächsten Aufgaben sein müssen, dorthin vorzudringen.

Zusammenfassung

1. Es wird über Filmaufnahmen von emittierenden Oxydkathoden durch das elektrische Elektronenmikroskop berichtet und ausgewähltes Bildmaterial diskutiert.

2. Erste Aufnahmeserie: Während des Brennens der Kathode wandert die Emission von aktivierten Flächenteilen zu Stellen, an denen durch Anreißen mit einer Nadel die Oxydschicht entfernt und ein Kratzer in der Metalloberfläche entstanden ist. Die Wanderung der Emission kann mehrfach hin und zurück erfolgen.

3. Zweite Aufnahmeserie: Beim Vorhandensein von merklichen Gasmengen im Versuchsgefäß erfolgt die Bildung eines emissionsfreien, scharf begrenzten Gebietes von einem Zentrum aus, wobei sich infolge der Raumladung starke Bilddeformationen zeigen.

4. Dritte Aufnahmeserie: Bei starker Überheizung einer Oxydkathode bleiben nur noch einige wenige stark emittierende Zentren in Tätigkeit, die ihren Ort so schnell wechseln, daß ein Szintillieren auftritt. Bei höchster erreichter Temperatur bildet sich eine Art Kontinuum aus.

5. Der experimentelle Befund unter besonderer Berücksichtigung der unter 2. erwähnten Erscheinung wird in verschiedenen Richtungen diskutiert.

Berlin-Reinickendorf, im Juli 1932.

(Eingegangen 24. Juli 1932)

Über Drehmagnetisierung

Von H. Brion

(Mit 33 Figuren)

1. Problemstellung

Die jungfräuliche Magnetisierung von ferromagnetischem Material erfolgt derart, daß zuerst reversible Bereiche durchlaufen werden, die allmählich in irreversible übergehen. An der Stelle der maximalen Steilheit haben die irreversible Vorgänge ihr Maximum. Ebenso die Barkhauseneffekte, die nahezu als Maß für die irreversible Vorgänge gelten können. Schließlich folgt das Gebiet der Sättigung, indem die Barkhauseneffekte wieder vollständig verschwinden.

Für den Fall der Ummagnetisierung bei Drehung, kurz Drehmagnetisierung genannt, wenn sich also beispielsweise eine Scheibe im magnetischen Felde dreht, ist der Vorgang ganz analog. Es ist bekannt und durch Rechnung und Versuch bestätigt, daß die Verluste in Abhängigkeit von der Feldstärke von Null bis zu einem Maximum steigen und dann in der Gegend der Sättigung stark abnehmen, um sich schließlich asymptotisch der Null zu nähern (Gans und Loyarte, Brauburger).¹⁾ Für die Rechnung wurde dabei die Annahme gemacht, die diese Verluste zugleich erklärt, daß sich zwischen Feld und Induktion bei der Drehung ein Winkel einstellt, der ein Nachhinken der Induktion gegenüber dem Felde zur Folge hat.

Nun fand Cismann einen „Grenzwinkel“ oder „toten Winkel“, um den die Scheibe gedreht werden kann, ohne daß ein Barkhauseneffekt auftritt. Er vermutet, daß dieser Winkel mit dem zwischen Feld und Induktion auftretenden Winkel identisch sei.

Weiter hat Cismann festgestellt, daß auch die Barkhauseneffekte bei Drehmagnetisierung von Null bis zu einem Maximum wachsen. Außerdem zeigen die Cismannschen Kurven einen plötzlichen Abfall und ein Nullwerden des Effektes vor Erreichen der Sättigung. Dieser Verlauf erklärt sich, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, aus den

1) Vgl. Literaturzusammenstellung.

speziellen Versuchsbedingungen bei Cismann. Cismann verwendete bei seiner Apparatur feststehende Abhörspulen, bei denen die Spulenachse parallel zum Felde lag. Es tauchten nun folgende Fragen auf:

1. Ist die Lage der Spulen auf den Barkhauseneffekt von Einfluß?
2. Fällt die größte Steilheit der Magnetisierungskurve mit dem Maximum des Effektes zusammen?
3. Deckt sich das Maximum der Verluste mit dem Maximum des Effektes?

2. Magnetisierungskurven

Ausführliche Versuche wurden an Nickel gemacht und es ist darum notwendig, mit möglicher Genauigkeit die Magnetisierungskurven des verwendeten Nickelbleches zu ermitteln. Das Luftfeld des Elektromagneten wurde mit Prüfspule gemessen. Da Ellipsoide nicht zur Verfügung standen, wurden die Kurven an den Scheiben selbst aufgenommen, indem diese mit 30 Windungen 0,05 mm dickem Kupferdrahtes umwickelt wurden. Dabei mußte angenommen werden, daß das Feld in der Scheibe einigermaßen homogen verläuft, eine Voraussetzung, die nicht streng erfüllt ist. Es handelte sich um Scheiben von 0,1, 0,3 und 0,5 mm Dicke, während der Durchmesser überhaupt aller untersuchter Scheiben 10 mm betrug. Aus den erhaltenen Werten wurde das Feld im Ferromagnetikum ermittelt unter Berücksichtigung zweier Korrekturen:

1. Die Luftlinienkorrektur, da die zur Messung der Induktion benutzten Windungen das Ferromagnetikum nicht direkt umgeben, sondern noch ein gewisser Luftquerschnitt zwischengeschaltet ist, der, je dünner die Scheibe ist, proportional um so mehr ins Gewicht fällt. Es gilt:

$$(1) \quad Bq + Hq' = \frac{\alpha \cdot C}{w},$$

worin

- α der Galvanometerausschlag,
- C die ballistische Konstante des Galvanometers,
- w die Windungszahl der Spule,
- q der Querschnitt des Ferromagnetikums,
- q' der Querschnitt in Luft ist.

2. Die zweite Korrektur betrifft den Entmagnetisierungsfaktor. Das wirkliche Feld

$$(2) \quad H = H_0 - \frac{P}{4\pi}(B - H),$$

worin H_0 das Feld des Elektromagneten ohne Ferromagnetikum, P den Entmagnetisierungsfaktor bedeuten. P hängt vom Dimensionsverhältnis der Scheibe ab. Setzt man:

$$e = \sqrt{1 - \frac{h^2}{d^2}},$$

worin

h die Dicke,

d der Durchmesser der Scheibe ist,

so ist:

$$P = 2\pi \left(\sqrt{\frac{1-e^2}{e^3}} \arcsin e - \frac{1-e^2}{e^3} \right).$$

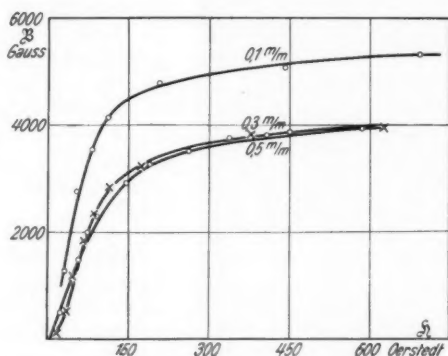


Fig. 1. Magnetisierungskurven von Nickelblechen verschiedener Dicke

Aus (1) folgt:

$$(3) \quad B = \frac{\alpha \cdot C}{w \cdot q} - H \cdot \frac{q'}{q}.$$

Diese Gleichung ergibt, in (2) eingesetzt:

$$H = H_0 - \frac{P}{4\pi} \left[\left(\frac{\alpha \cdot C}{w \cdot q} - H \frac{q'}{q} \right) - H \right].$$

Dies gibt für

$$(4) \quad H = \frac{\frac{H_0 4\pi}{P \left(1 + \frac{q'}{q}\right)} - \frac{\alpha \cdot C}{w \cdot C} \cdot \frac{1}{\left(1 + \frac{q'}{q}\right)}}{\frac{4\pi}{P \left(1 + \frac{q'}{q}\right)} - 1}.$$

Die Korrektionsglieder haben die Werte:

Dicke in mm	$\frac{P}{4\pi}$	$\left(1 + \frac{q'}{q}\right)$
0,1	0,0078	2,51
0,3	0,0232	2,170
0,5	0,0376	2,105

Aus den experimentellen Werten von α und aus (3) und (4) ergeben sich für die Nickelbleche beifolgende Magnetisierungskurven (Fig. 1). Die H - B -Kurve von 0,1 mm Nickel-

blech unterscheidet sich recht wesentlich von denen von 0,3 und 0,5 mm. Die Ursache dafür liegt wahrscheinlich im Walzprozeß. Das kleine Loch, mit dem die Scheibe versehen werden mußte, um sie auf die Achse aufzusetzen, wurde vernachlässigt.

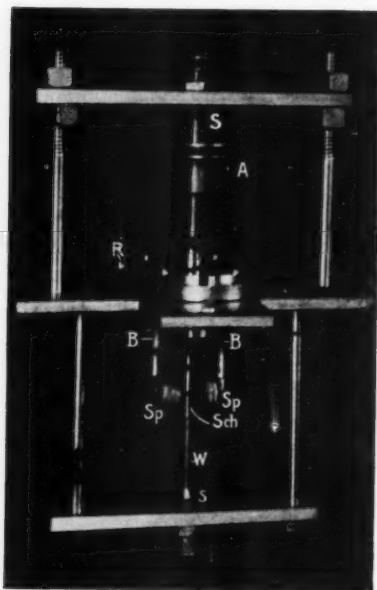


Fig. 2. Apparat zur Untersuchung des Barkhauseneffektes

teilige Welle W , auf der die Scheibe Sch sitzt, gelagert ist. An der Stelle, an der die Welle die Scheibe durchdringt, sind die beiden Teile der Welle verschraubt, und sind sehr dünn. Oben befindet sich das Antriebsrad A , das die Welle in Rotation versetzt, die mit Hilfe eines knotenlosen

3. Barkhauseneffekte

a) In Abhängigkeit von der Spulenlage

Um die Abhängigkeit des Effektes von der Spulenlage festzustellen, wurde ein Spulenpaar drehbar über der Scheibe angeordnet (Fig. 2). In den in der Figur der Deutlichkeit halber weggelassenen Magneten wird ein Gestell eingehängt, das oben und unten Spitzen S enthält, zwischen denen die zwei-

Gummi
In e
drehb
Lag
Blech
weggr
Grad
kann.

Fig

stufig
Galva
108

Bark
über
(Fig.
die M
ganz
genom
relati
jede
Wort
der
Feld
Feld
die S
tung
dage
zusam
um
von

Gummibandes von einem Grammophonwerk übertragen wird. In einem feststehenden Ring R sitzt über der Welle ein drehbarer Hohlzylinder, an dem zwei Messingbleche B in 180° Lage zueinander festgeschraubt sind. Am unteren Ende dieser Bleche sitzen die Spulen Sp , die klauenartig über die Scheibe Sch weggreifen. Auf dem Hohlzylinder sitzt eine Scheibe mit Gradteilung, auf der die Drehung der Spule abgelesen werden kann. Die Barkhauseneffekte werden mit Hilfe eines sechs-

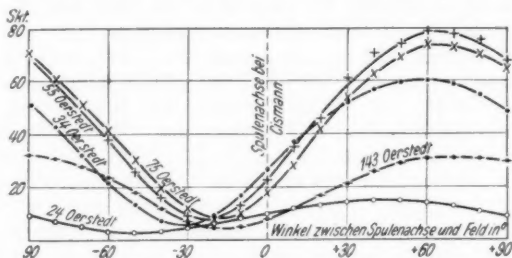


Fig. 3. Barkhauseneffekt bei 0,5 mm Nickelscheibe in Abhängigkeit von der Spulenlage. Galvanometerempfindlichkeit $1/50$

stufigen Verstärkers und eines Kristalldetektors mit einem Galvanometer gemessen. Die Drehzahl war konstant zu 108 Umdrehungen je Minute eingestellt.

Es zeigt sich nun, daß für konstante Feldstärke die Barkhauseneffekte innerhalb der Fehlergrenzen eine Sinuskurve über der Spulenlage als Abszisse geben (Fig. 3). Es stellt sich also heraus, daß die Messungen von Cismann nur an einer ganz bestimmten Stelle der Effektkurve vorgenommen sind, und zwar ist die Stelle relativ zum Maximum der Sinuskurve für jede Feldstärke eine andere. Mit anderen Worten: Das Maximum bzw. das Minimum der Effektkurve verschiebt sich mit der Feldstärke, und zwar so, daß für hohe Feldstärken beim Maximum des Effektes die Spulenachse nahezu senkrecht zur Richtung der Feldstärke steht, beim Minimum dagegen Spulenachse und Feldrichtung zusammenfallen (Fig. 4). Der Winkel, um den das Minimum gegen die Nullage (Zusammenfallen von Spulenachse und Feldrichtung) verschoben ist, soll mit

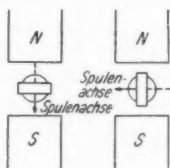


Fig. 4a Fig. 4b

Hohe Feldstärken:
Effekt schwach

Hohe Feldstärken:
Effekt stark

„Verschiebungswinkel“ bezeichnet werden. Der Verschiebungswinkel fällt von hohen Werten bei kleinen Feldstärken zu kleinen Werten bei großen Feldstärken. *Daraus erklärt sich, daß Cismann bei seinen Effektmessungen bei hohen Feldstärken so gut wie nichts mehr erhalten hat, weil er gerade im Minimum der Effektkurve gearbeitet hat.*

Durch Umkehrung der Drehrichtung wurde experimentell festgestellt, daß die Lage des Verschiebungswinkels von der Drehrichtung abhängig ist, und zwar so, daß das Maximum des Effektes in der Drehrichtung verschoben ist.

Man kommt also zu der Anschauung, daß das Umklappen der Elementarmagnete bei Drehmagnetisierung an einer bestimmten Stelle im Raum erfolgt, die jeweils durch das Maximum der Sinuskurve festgelegt ist. Wenn die Spulenecke eine andere ist, so ist bloß das zu hören, was dem Maximum des Effektes, multipliziert mit dem Kosinus des Winkels zwischen Maximum und jeweiliger Spulenecke, entspricht. Wenn diese Beziehung streng richtig wäre, dann müßte in der zur Lage des Maximums senkrechten Richtung der Effekt völlig Null sein. Dies ist nicht der Fall. Man kann daraus schließen, daß der Effekt um diese mittlere Lage etwas streut und als „Streuung“ soll definiert werden das Verhältnis des minimalen zum maximalen Ausschlag, $\frac{\alpha_{\min}}{\alpha_{\max}}$. Um ein Ergebnis von später vorwegzunehmen: Die Streuung ist eine Materialeigenschaft. Sie ist bei Nickel klein, bei Eisen groß.

Einen weiteren Punkt der Verteilungskurve der Umklappungen in Abhängigkeit von der geometrischen Lage findet man durch den Grenzwinkel, der von Cismann ermittelt wurde. Er verhält sich in großen Zügen genau so, wie der Verschiebungswinkel. Nur gibt der Grenzwinkel den Beginn der Umklappungen, während der Verschiebungswinkel die größte Häufung der Umklappungen gibt. Der Grenzwinkel ist unabhängig von der Spulenecke, er ist kleiner als der Verschiebungswinkel.

Daß bei hohen Feldstärken der Effekt am stärksten bei der Lage der Spulenecke senkrecht zum Felde ist, läßt sich dadurch erklären, daß die Umklappungen in der Lage erfolgen, in der die Elementarmagnete sich in labiler Stellung in bezug auf die Feldrichtung befinden. Sie erfolgen also in der neutralen Zone. Man stellt sich vor, daß die Sprünge 180° betragen. Wenn ein Elementarmagnet mit seinem Pol vor dem entgegengesetzten Pol des Elektromagneten steht und sich dann mit der Scheibe dreht, so ist bis zur Erreichung der

neutr
Felds
kann
Schlie
stedt
überl

der 1
Figg.

Set
250
200
150
100
50

Lag
Eige
kurv
mäß
Übe
zeln
Für
diffe
Kur
Per
als
rech

neutralen Zone der Vorgang reversibel. Mit abnehmender Feldstärke wird der labile Bereich immer größer, d. h. man kann die Scheibe weiter drehen, ehe eine Umklappung eintritt. Schließlich beträgt bei der Feldstärke von nahezu 0 Oerstedt der Wert des Verschiebungswinkels 90° , d. h. es treten überhaupt keine Umklappungen mehr auf.

b) Barkhauseneffekte in Abhängigkeit von der Dicke und vom Material der Scheibe

Über das Maximum des Effektes in Abhängigkeit von der Feldstärke und von der Induktion bei Nickel geben die Fig. 5 und 6 Auskunft. Die Werte sind bei senkrechter

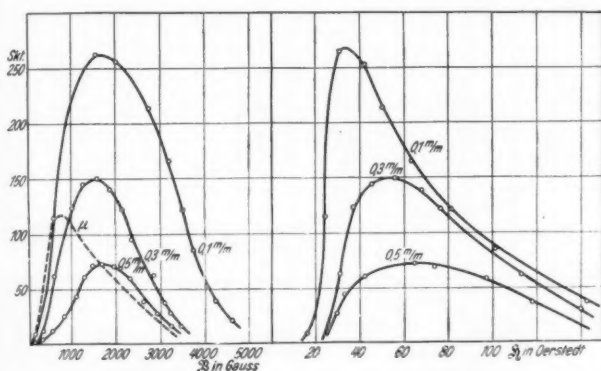


Fig. 5.

Fig. 6.

Effektcurven über \mathfrak{B} und \mathfrak{H} (Spulenachse senkrecht zum Feld) für Nickelscheiben verschiedener Dicke

Lage der Spulenachse zum Felde aufgenommen (Fig. 4b). Eigentlich müßte das Maximum jeweils aus der Verschiebungskurve bestimmt werden. Dazu müßten jedoch unverhältnismäßig viel Kurven über der Spulenlage aufgenommen werden. Über der Induktion aufgetragen, haben die Kurven für die einzelnen Scheibendicken bei der gleichen Induktion ihr Maximum. Für die Scheibe von 0,3 mm Dicke ist die Kurve für die differentielle Permeabilität eingezeichnet; $\mu = \frac{dB}{dH}$ ist aus der Kurve Fig. 1 entnommen. Die Kurve für die differentielle Permeabilität hat bei einer geringeren Induktion ihr Maximum als der Effekt. Eine Verschiebung der Effektkurve nach rechts läßt sich durch die im Material vorhandenen Eigen-

spannungen erklären. Durch diese wird das Auftreten der diskontinuierlichen Vorgänge nach höheren Feldstärken verschoben. Es tritt gewissermaßen eine Verspannung der Elementarmagnete ein, die erst durch stärkere Felder bis zu dem Grade aufgehoben wird, daß Umlapungen eintreten können. Für die kleinsten Scheibendicken ist der Effekt am größten. Zur Erklärung dieser Erscheinung kann man den Preisachschen Gedanken heranziehen: „Je dicker der Eisenstab, desto weniger Energie gelangt nach außen, desto mehr wird der Barkhauseneffekt abgeschirmt“ (Preisach, S. 789).

Weiter wurde die Abhängigkeit des Verschiebungswinkels von der Scheibendicke studiert (Figg. 7, 8, 9). Zum Vergleich

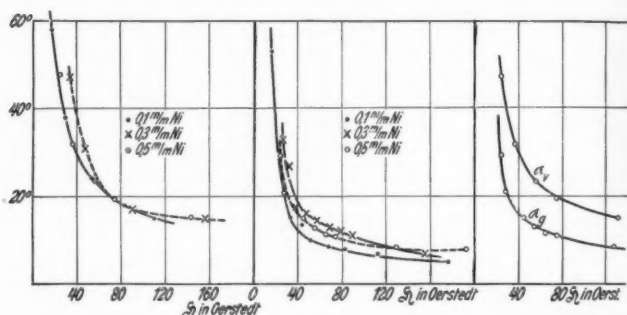


Fig. 7.
Verschiebungswinkel

Fig. 8.
Grenzwinkel Verschiebungswinkel
Grenzwinkel 0,5 mm Nickel

Fig. 9.

lassen sich nur die Scheibendicken von 0,3 und 0,5 mm Dicke heranziehen, da nur für sie die Magnetisierungskurven ähnlich verlaufen. Danach ist es so, daß für dünnere Scheiben der Verschiebungswinkel etwas größer ist als für dickere. Ein ähnliches Ergebnis haben schon Gans und Loyarte gefunden, die mit ballistischen Messungen den Winkel zwischen Induktion und Feld festgestellt haben, der etwa gleich dem Verschiebungswinkel ist. Daß für 0,1 mm Scheibendicke der Grenzwinkel scheinbar kleiner ist, liegt vermutlich daran, daß es nicht nur auf die Feldstärke, sondern auch auf die Induktion ankommt. Höhere Induktion gibt einen kleineren Grenzwinkel. Die äußersten Punkte der Grenzwinkelkurven, also sehr große und sehr kleine Feldstärken, sind unsicher, weil die Geräusche sehr schwach sind. Bei der Feststellung des Verschiebungswinkels sind die Geräusche stärker, weil es sich

hierbei
dann
mum
Als
Abh
kann,
dünne
festlie
U
Fe-Si

Eisen
(AEG
Legie

außer
dann
mit
achse
Qual
der
trete
spiel
Nick

hierbei um Rotation der Scheibe handelt. Allerdings sind dann auch die Sinuskurven so flach, daß Maximum und Minimum nicht so ganz einwandfrei festgestellt werden können. Als Fehlerquelle ist noch zu berücksichtigen, daß man bei der Abhörschule die Spulenanlage nur auf $1-2^\circ$ genau angeben kann, da die einzelnen Windungsebenen bei der aus sehr dünnem Draht gewickelten Abhörschule geometrisch nicht genau festliegen.

Um den Einfluß des Materiales festzustellen, wurde eine Fe-Si-Scheibe, ein Blech mit „reversibler Permeabilität“,

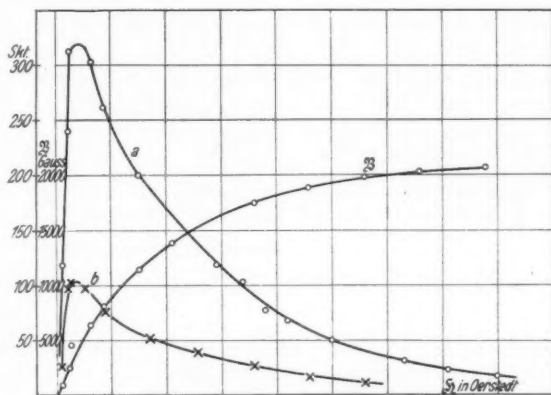


Fig. 10. FeSi 0,25 mm Dicke, 1/20 Empfindlichkeit.

Effekt: a) Spulenchse senkrecht zum Feld,

b) Spulenchse parallel zum Feld

Eisennickellegierung Dr. Dietz & Ritter, ein Calmalloyblech (AEG.), ein Flußeisenblech und schließlich zwei hochpermeable Legierungen, Permalloy C und Mumetall (AEG.) untersucht.

Bei Fe-Si steigt der Effekt bei niedriger Feldstärke außerordentlich steil an und hat bei μ_{\max} sein Maximum, um dann wesentlich sanfter abzufallen (Fig. 10). Um den Vergleich mit den Cismannschen Kurven zu führen, ist die Spulenchse einmal senkrecht und einmal parallel zum Feld gewählt. Qualitativ ändert sich dabei wenig an der Kurvenform, weil der Effekt so stark ansteigt, daß die Unterschiede durch Auftreten des Verschiebungswinkels daneben keine Rolle mehr spielen. [Diese sind sowieso sehr klein, viel kleiner wie bei Nickel, weil der Verschiebungswinkel an sich sehr klein ist.]

Quantitativ geben die Werte: Spulenachse senkrecht zum Feld einen bedeutend stärkeren Effekt. Das Maximum des Effektes wurde bei $B = 2400$ Gauss genau wie bei Cismann ermittelt. Der Wert der Feldstärke ist allerdings bedeutend geringer,

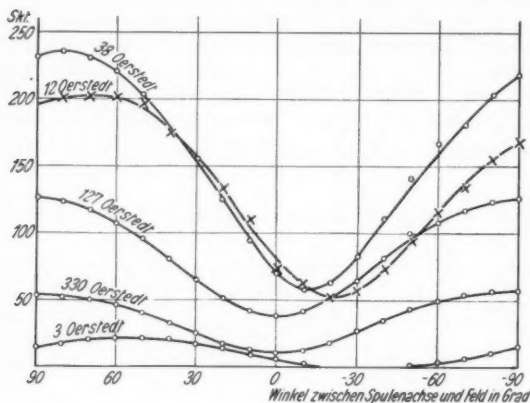


Fig. 11a. FeSi 0,25 mm Dicke, Effekt abhängig von der Spulenlage

etwa 20 Oerstedt, was wohl an der überschläglichen Bestimmung der Feldstärke bei Cismann liegt. Die Streuung bei Nickel ist viel kleiner als bei Fe-Si (Fig. 3 und 11). Darum ist auch verständlich, daß der Effekt stärker ist. Die Umklappungen häufen sich an einer Stelle, überlagern sich dort und geben einen stärkeren Effekt.

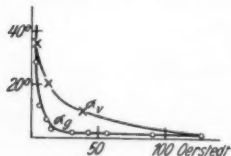


Fig. 11b. Grenz- (α_g) und Verschiebungswinkel (α_v)

Effekt, aber große Streuung. Bei Eisen-Nickellegierungen werden sich beide Erscheinungen überlagern. Nickel ruft einen starken Effekt, Eisen eine größere Streuung (Calmalloyblech, Fig. 14 und 15) hervor. Bei den von dem Forschungslaboratorium der AEG. zur Verfügung gestellten Scheiben aus Permalloy C und Mumetall war der Effekt unmeßbar schwach. Vermutlich würde die Streuung groß gewesen sein.

Wenn man nun den Grenzwinkel in die Betrachtung hineinzieht, so gibt er, mit dem Verschiebungswinkel zusammen-

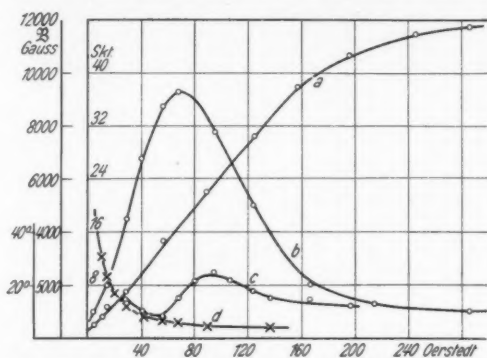


Fig. 12. Blech mit „reversibler Permeabilität“ 0,35 mm.
a) Magnetisierungskurve, b) Effektkurve. Empfindlichkeit 1/1,
c) Verschiebungswinkel, d) Grenzwinkel

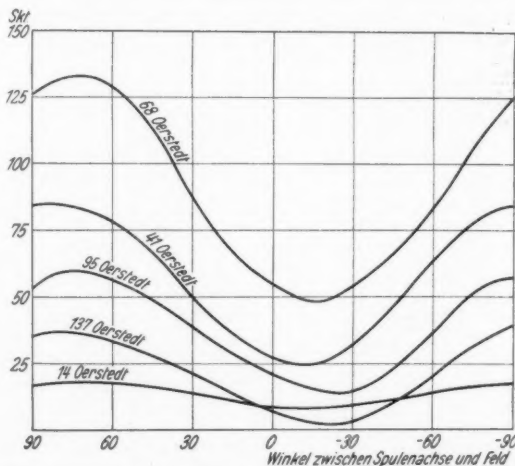


Fig. 13. Blech mit „reversibler Permeabilität“. Empfindlichkeit 1/1.
Effekt abhängig von der Spulenlage

genommen, Auskunft über die Breite der Verteilungskurve. Für das Maximum des Effektes in Abhängigkeit von der Feldstärke

wird die Verteilungskurve am breitesten sein, also wird die Differenz Verschiebungswinkel–Grenzwinkel dort am größten sein. Dies kommt am augenfälligsten heraus bei dem „Blech

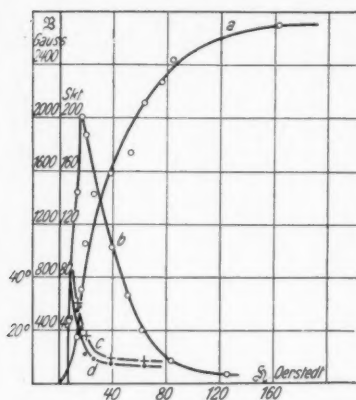


Fig. 14. Calmalloyblech 0,35 mm, 24% Cu, 73,5% Ni, 2,2% Fe.

- a) Magnetisierungskurve,
- b) Effektkurve. Empfindlichkeit 1/500,
- c) Verschiebungswinkel,
- d) Grenzwinkel

mit reversibler Permeabilität“ (Fig. 12), dort hat die Verschiebungswinkelkurve sogar noch einmal ein Maximum. Daß das Maximum nicht ganz mit dem Maximum des Effektes zusammenfällt, kann vielleicht an unvollkommener Entmagnetisierung bei der Aufnahme der Effektkurve liegen. Je unvollkommener entmagnetisiert ist, um so mehr rückt die Effektkurve nach links. Bei Eisen (Fig. 16) ist die Differenz Verschiebungswinkel–Grenzwinkel klein, obwohl die Streuung groß ist, während umgekehrt bei Nickel die Streuung klein und die Differenz Verschiebungswinkel–Grenzwinkel groß ist.

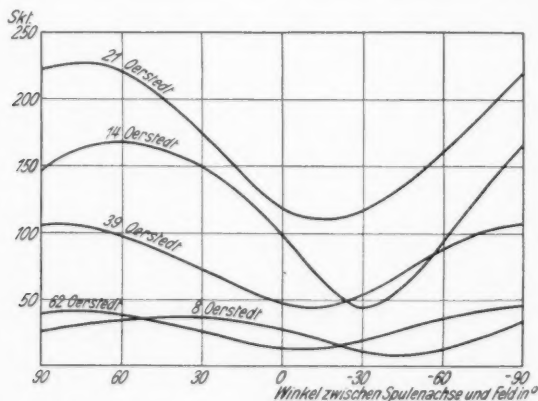


Fig. 15. Calmalloy: Effekt über Spulennlage. Empfindlichkeit 1/500

Dies gestattet eine Vermutung über die Verteilungskurve der Sprünge. Bei Nickel wird die Verteilungskurve (Fig. 18) nach beiden Seiten qualitativ weit, quantitativ gering streuen, die maximale Ordinate wird den größten Teil der Sprünge darstellen, während bei Eisen die Ordinate steiler ansteigt und sich länger auf der nahezu maximalen Ordinate hält.

Es sind nun noch einige kleinere Bemerkungen zu den Versuchsergebnissen zu machen. Die Magnetisierungskurve des Calmalloybleches gibt deshalb etwas streuende Werte, weil bei der Kleinheit der Scheiben und der Kleinheit der Induktion Bruchteile von Skalenteilen am Galvanometer geschätzt werden mußten. Die kleinen Scheiben

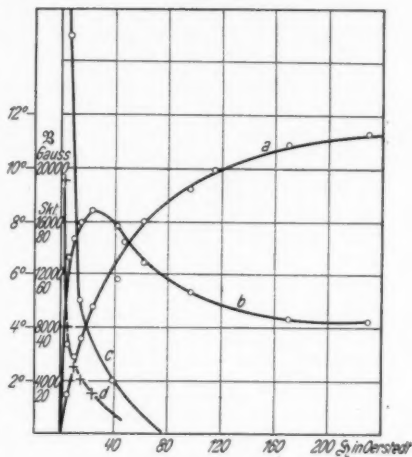


Fig. 16. Flußeisen: 0,3 mm.

- a) Magnetisierungskurve,
b) Effektkurve. Empfindlichkeit 1/10,
c) Verschiebungswinkel,
d) Grenzwinkel

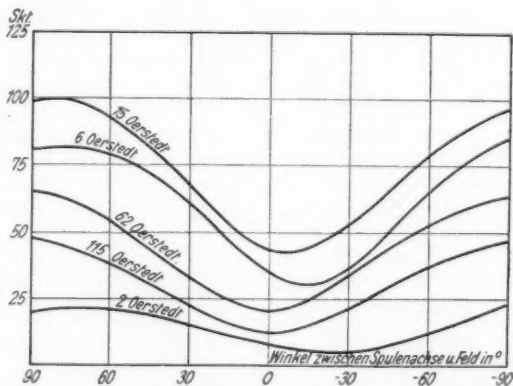


Fig. 17. Flußeisen: 0,3 mm. Effekt über Spulenlage. Empfindlichkeit 1/10

geben einen Maximalausschlag von 15 Skt. Schon $\frac{1}{2}$ Skalenteilfehler läßt den Punkt aus der Kurve herausfallen.

Bei Flußeisen ist die Effektkurve sehr breit und konvergiert sehr langsam gegen Null. Hier liegt ein Versuchsfehler vor. Bei den hohen Induktionen ist die Gleichgewichtslage der Scheibe zwischen den Polen stark labil. Die La-

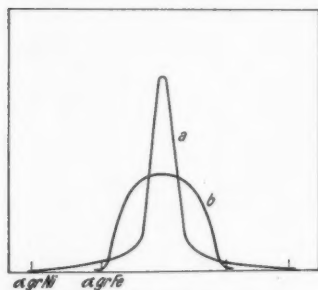


Fig. 18. Verteilungskurve der Umklappungen (schematisch).
a) Nickel, b) Eisen

bestehen. Sämtliche Versuche wurden an Scheiben angestellt, die zuvor zum Zwecke des Abdrehens auf einen Messingstempel aufgelötet und nach Fertigstellung der Bearbeitung wieder abgelötet wurden. Diese Wärme- und mechanische Behandlung hat die magnetischen Eigenschaften des Materials etwas verschlechtert. Um von dieser Störungsquelle frei zu sein, wurden die hochpermeablen Legierungen, die dafür besonders empfindlich sind, Permalloy C und Mumetall in Scheibenform hergestellt und dann einer Wärmebehandlung bei der AEG. unterzogen. Es zeigte sich, wie schon bemerkt, daß die Effekte unmeßbar schwach wurden.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Bei etwa gleichbleibender Scheibendicke gilt für Fe und Nickel:

Nickeltypus, geringe Streuung, großer Grenzwinkel, zeitiges Konvergieren des Effektes gegen Null, bei höheren Feldstärken, starker Effekt.

Eisentypus, große Streuung, kleinerer Grenzwinkel, langsames Konvergieren des Effektes gegen Null bei höheren Feldstärken, schwächerer Effekt.

4. Hysteresedrehmoment und Einstelldrehmoment

Es handelt sich nun darum, die Verluste bei Drehmagnetisierung für die vorhandenen kleinen Scheiben irgendwie zu

bilität der Gleichgewichtslage nimmt mit der Induktion zu. Es treten magnetische Zugkräfte auf. Die Folge war, daß sich die zweiteilige Welle, auf der die Scheibe festgeklemmt ist, etwas durchbog. Dies bewirkte, daß die Scheibe an der einen Seite etwas an den Abhörspulen rieb. Das gab ein zusätzliches Geräusch, das wegzubringen durch Einstellen der Lager bei den anderen Materialien meistens gelang. In diesem Fall jedoch blieb das Geräusch hartnäckig

ermittelt
Verluste
den m

und
von d

zurück
einen
und u
Werte
wird
gebra
mit d

man
drehu
den M
Torsio
indem
Licht
errech
Bei M
das I

mit d
Zg a
über
Grad
Magn
Skala
die
war,
samt
schie
jewe
plitu
gung
nim
e-Fu
ab (I

ermitteln, um festzustellen, wie die Barkhauseneffekte und die Verluste sich zueinander verhalten. Hierzu sind drei Methoden möglich:

1. Man läßt die Scheibe Drehschwingungen ausführen und bestimmt die Abnahme der Amplitude in Abhängigkeit von der Feldstärke. Direkte Bestimmung der Verluste.

2. Man mißt die Schwingungsdauer und schließt daraus zurück auf das Drehmoment der Hysteresse. Man braucht dazu einen Draht, an dem die Scheibe festgelötet ist und der oben und unten eingespannt ist. Damit die Frequenz nicht zu hohe Werte annimmt und der Draht nicht zu lang zu sein braucht, wird oberhalb der Scheibe ein großes Trägheitsmoment angebracht, das zur Vermeidung von Koppelschwingungen starr mit der Scheibe verbunden ist.

3. Man tordiert den Draht in meßbarer Weise, indem man den oberen Festpunkt des Drahtes dreht und die Verdrehung auf einer Skala mißt (Fig. 26). Daraus kann man den Drehwinkel der Scheibe errechnen. Man mißt nun die Torsion des Drahtes gleichzeitig in der Nähe der Scheibe, indem man einen Spiegel auf den Draht festklebt und mit Lichtzeiger arbeitet. Man subtrahiert den gemessenen vom errechneten Wert und erhält das magnetische Richtvermögen. Bei Methode 2 und 3 wird also aus dem Richtvermögen auf das Drehmoment der Hysteresse geschlossen.

Methode 1 und 2

a) Nickel

Die Amplitudenabnahme wurde gemessen, indem an dem mit der Scheibe starr verbundenen Trägheitsmoment ein Zeiger Zg angebracht war (Fig. 22), der über einer Rundskala R mit Gradteilung spielte, die auf dem Magneten aufgelegt war. Die Skala bestand aus einer Scheibe, die an einer Stelle geschlitzt war, um in sie den Draht mit-samt der Nickelscheibe einschieben zu können. Es wird jeweils eine der maximalen Amplituden bei einer vollen Schwingung abgelesen. Die Amplitude nimmt anfangs nicht nach einer e -Funktion, sondern nahezu linear ab (Fig. 19). Das bedeutet, daß

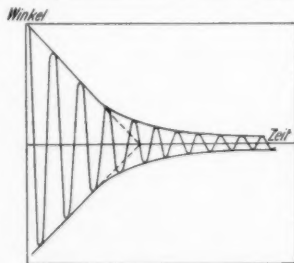


Fig. 19. Schematisches Bild der Torsionsschwingungen einer Nickelscheibe unter dem Einfluß des magnetischen Feldes

ein konstantes, von der Größe des Ausschlags unabhängiges Drehmoment auftritt. Gegen Ende wird die Dämpfung plötzlich ganz wesentlich schwächer und die Amplitudenkurve ist

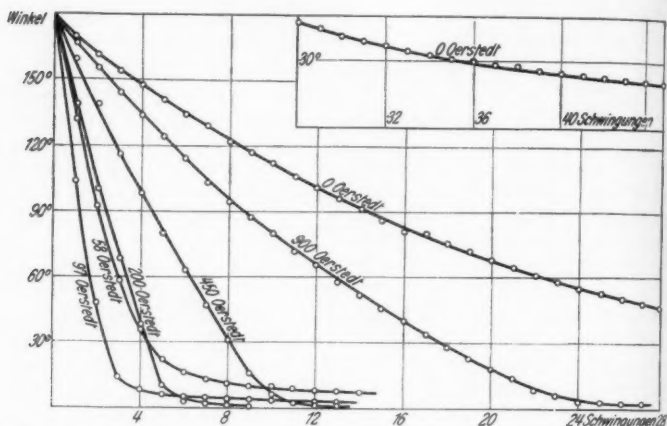


Fig. 20. Abklingkurven der Torsionsschwingungen einer Nickelscheibe (0,5 mm Dicke) für verschiedene Feldstärken

hier die übliche e -Funktion (Fig. 20). Dieser letzte Bereich beginnt da, wo die Amplitude kleiner als der Cismannsche Grenzwinkel wird.

Man beobachtet ferner zweierlei, was schon die vorherige Untersuchung des Barkhauseneffektes erwarten läßt; die durch die lineare Abnahme der Amplitude gekennzeichneten Verluste wachsen in Abhängigkeit von der Feldstärke von 0 bis zu einem Maximum und zwar liegt dies ungefähr bei 100 Oerstedt. Versuche mit Scheiben anderer Dicke haben dieses Ergebnis bestätigt.

Der durch den Knick in der Amplitudenkurve gekennzeichnete Grenzwinkel dagegen nimmt von hohen Werten bei niedriger Feldstärke zu kleinen Werten bei hoher Feldstärke ab. Obwohl die Kurve für 450 Oerstedt (Fig. 20) eine geringere Amplitudenabnahme hat, als die Kurve für 58 Oerstedt, ist trotzdem der Grenzwinkel kleiner.

Der Übergang in den Grenzwinkelbereich ist ein allmählicher, denn auch bei größeren Schwingungsamplituden wird der Grenzwinkel mit durchlaufen. Je größer die Feldstärke ist, eine prozentual um so geringere Rolle spielt bei großen

Amplituden der Grenzwinkel. Bei Flußeisen ist in der Gegend des Maximums der Verluste der Grenzwinkel schon praktisch Null.

Wir haben also zwei verschiedene Teile des Schwingungsvorganges, die getrennt durch Differentialgleichung dargestellt werden können:

$$(1) \quad \varphi < \varphi_{gr}: \Theta \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = -c_1 \varphi - c_2 \varphi = -(c_1 + c_2) \varphi.$$

Es soll verstanden werden: unter Θ das große Trägheitsmoment, unter $c_1 \varphi$ das Torsionsdrehmoment, unter $c_2 \varphi$ das magnetische Richtvermögen. Von der Eigendämpfung des Systems, die im wesentlichen aus Luftdämpfung besteht, soll abgesehen werden. Man kann sie eliminieren, indem man die Eigendämpfung jeweils abzieht, die man aus der Kurve bei der Feldstärke Null kennt.

$$(2) \quad \varphi > \varphi_{gr}: \Theta \frac{d^2 \varphi}{dt^2} = -c_1 \varphi \pm C.$$

$C = c_2 \varphi_{gr}$, denn nach Überschreitung des Grenzwinkels ist das magnetische Richtvermögen $c_2 \varphi_{gr}$ konstant.

Die Schwingungsdauer zu (1), also innerhalb des Grenzwinkels beträgt:

$$T_2 = 2\pi \sqrt{\frac{\Theta}{c_1 + c_2}},$$

zu (2) außerhalb des Grenzwinkels

$$T_1 = 2\pi \sqrt{\frac{\Theta}{c_1}},$$

da C als konstantes Glied auf die Schwingungsdauer keinen Einfluß hat.

Es wird also vorausgesetzt, daß das magnetische Richtvermögen bis zum Grenzwinkel streng linear wächst und dann mit einem Knick in das konstante Hysteresedrehmoment übergeht (Fig. 21). Wie genau diese Voraussetzung erfüllt ist, wird S. 191 angegeben und geht aus Fig. 30 hervor. Da man den Grenzwinkel kennt und c_2 aus der Schwingungsdauer ermitteln kann, so läßt sich $c_2 \varphi_{gr} = c_h$ errechnen.

Dazu geht man folgendermaßen vor:

Zunächst wird das Trägheitsmoment um eine bekannte Größe vermindert, um es mit Hilfe einer Differenzmethode zu errechnen. Der in der Mitte geschlitzte Hartpapierstab SS

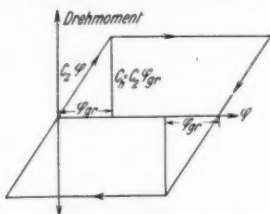


Fig. 21. Drehmoment über Drehwinkel, schematisch

(Fig. 22), der auf den Draht DD aufgeschraubt ist, trägt an seinen Enden zwei Hartgummizylinder ZZ , die sich abnehmen lassen. Sie sind deswegen aus nichtmetallischem Material,

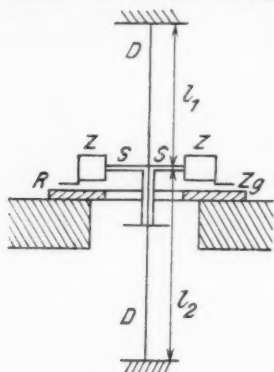


Fig. 22. Anordnung zur Messung von Dämpfung und Schwingungsdauer

um die Wirkung der Wirbelströme auszuschalten. Das Trägheitsmoment dieser Zylinder in bezug auf die Achse DD läßt sich errechnen; dann wird die Schwingungsdauer einmal mit dem bekannten Trägheitsmoment und einmal ohne dieses bestimmt. Daraus ergibt sich das Gesamtträgheitsmoment der Anordnung.

Es läßt sich nun leicht das Torsionsmoment c errechnen:

$$c = \frac{4\pi^2 \Theta}{T_1^2} = 0,594 \text{ cmg} \quad \text{für } \arccos \alpha = 1.$$

Zur Kontrolle wurde das Drehmoment aus den Elastizitätsbedingungen ermittelt.

Für einen einseitig eingespannten Draht gilt:

$$c_1 = \frac{\pi d^4}{32} \cdot \frac{G \alpha}{l_1};$$

für einen zweiseitig eingespannten Draht gilt:

$$c = c_1 \frac{l_{\text{ges}}}{l_2} = 0,585 \text{ cmg} \quad \text{für } \arccos \alpha = 1.$$

Das magnetische Richtvermögen ergibt sich nun aus der Beziehung:

$$\frac{T_2^2}{T_1^2} = \frac{c}{c + c_2};$$

$$c \left(1 - \frac{T_2^2}{T_1^2} \right) = \frac{T_2^2}{T_1^2} c_2,$$

gemessen für $\arccos \alpha = 1$.

Aus dem Diagramm (Fig. 21) geht ohne weiteres hervor:

$$c_h = c_2 \varphi_{gr}.$$

Es ergeben sich also drei verschiedene Wege, um c_h zu ermitteln:

- a) aus der Schwingungsdauer,
- b) aus statischen Torsionsversuchen,
- c) aus der Amplitudenabnahme.

Die Resultate sind folgende:

<i>H</i> Oerstedt	<i>T</i> sec	<i>c_a</i> a gem	<i>c_a</i> b gem	<i>c_b</i> c gem
0	7,2	0	0	0
58	5,4	0,209	0,210	0,230
97	4,4	0,281	0,289	0,340
200	3,6	0,184	0,158	0,159
450	3,6	0,060	0,058	0,065
900	3,6	0,031	0,021	0,021

Die Abweichung der aus a gefundenen Werte, von denen unter b und c sind erklärlich, weil erstens das Drehmoment nicht ganz linear wächst, besonders im letzten Teil vor Erreichung des Grenzwinkels nicht und weil zweitens der Grenzwinkel aus den Abklingkurven nicht ganz eindeutig hervorgeht. Wenn man auf die aus den Geräuschkurven ermittelten Werte zurückgreift, so muß der Verschiebungswinkel in die Beziehung des magnetischen Richtvermögens eingesetzt werden.

Qualitative Versuche über das Verhalten der Scheibe im magnetischen Feld kann man machen, indem man die Scheibe in einem Achathütchen auf einer Spitze lagert (Pfaffenberger und Dahl). Wir betrachten den Fall, daß der Magnetisierungsstrom umgepolt wird. Bei kleinen Feldstärken bis zu 20 Oerstedt springt die Scheibe mit und schwingt um die neue Gleichgewichtslage. Es gibt nämlich im allgemeinen eine Vorzugslage, um die die Scheibe wie eine Magnetnadel schwingt. Mit zunehmender Feldstärke werden die Schwingungen wegen Zunahme des magnetischen Richtvermögens immer schneller und wegen Verkleinerung des Grenzwinkels immer stärker gedämpft. Beim Umpolen höherer Feldstärken beginnt dann die Hysterese. Die Scheibe dreht sich nicht mehr um 180°, sie dreht sich nur um einen kleinen Winkel, eben den Grenzwinkel, und bleibt dann stehen. Wird das Feld weiter verstärkt, so kommt man bekanntlich wieder in reversible Gebiete der Magnetisierung. Das äußert sich nun beim Umpolen hoher Feldstärken darin, daß die Scheibe sich in einem Sinne dreht, um sich dann im anderen Sinn wieder zurückzudrehen. Es wird hierbei ein gesamter Magnetisierungszyklus durchlaufen und zwar wegen der hohen Selbstinduktivität des Elektromagneten ziemlich langsam: Zunächst Abnahme der Feldstärke im reversiblen Gebiet, bis die Scheibe gewissermaßen von rückwärts in Hysteresegebiete kommt; Aufhören der

Drehung, die Scheibe bleibt stehen. Die Feldstärke läuft durch Null und wächst in entgegengesetzter Richtung, bis sie nunmehr von vorwärts in reversible Gebiete kommt; erneute Drehung der Scheibe nunmehr im entgegengesetzten Sinn.

Daß die Scheibe sich in reversiblen Gebieten dreht, läßt sich mit der verschiedenen Magnetisierbarkeit der Scheibe in zwei verschiedenen Koordinatenrichtungen erklären, also mit ihrer magnetischen Anisotropie. In der einen Richtung ist praktisch Sättigung eingetreten, während in der andern die Magnetisierung noch wächst und darum in dieser Richtung ein wachsendes Drehmoment erzeugt. Wenn die Scheibe beim Anlegen eines schwachen Feldes mit irgendeiner Marke versehen wird, die in Richtung des Feldes zeigt, so wird die Marke mit zunehmender Feldstärke immer mehr in die 45°-Richtung zum Felde hineingedreht. So entstehen bei höheren Feldstärken neue Gleichgewichtslagen, die mit der Anisotropie der Kristallite zusammenhängen. Auf diese Dinge soll im nächsten Abschnitt nochmals eingegangen werden.

β) Eisen

Während bei Nickel die Untersuchungen der Vorgänge bei niedrigen Feldstärken besonders aufschlußreich sind, weil

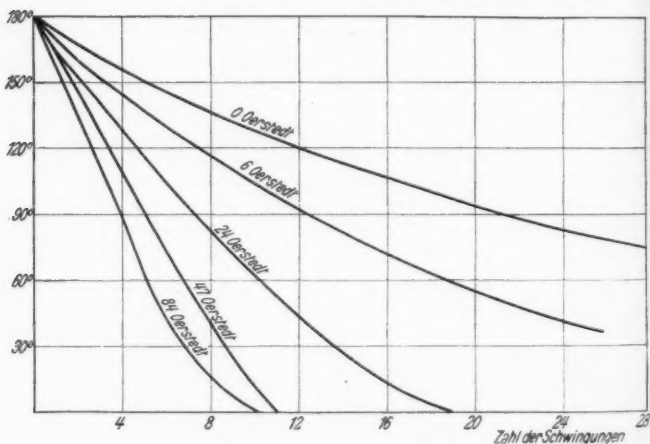
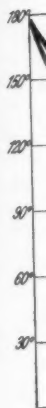


Fig. 23a. Abklingkurven, Flußeisen 0,3 mm, kleine Feldstärken

der Grenzwinkel selbst bei starken Verlusten noch spürbar ist, ist es bei Eisen gerade umgekehrt. Der Grenzwinkel ist bei Eisen

sehr l
rasche
suchu



Abk

gewie
Sche

Fig.

bed
mur
halt

sehr bald praktisch Null, längst ehe die Dämpfungskurven ein rasches Abnehmen zeigen. Dafür eignet sich Eisen zur Untersuchung von hohen Feldstärken. Die getrennten Gleich-

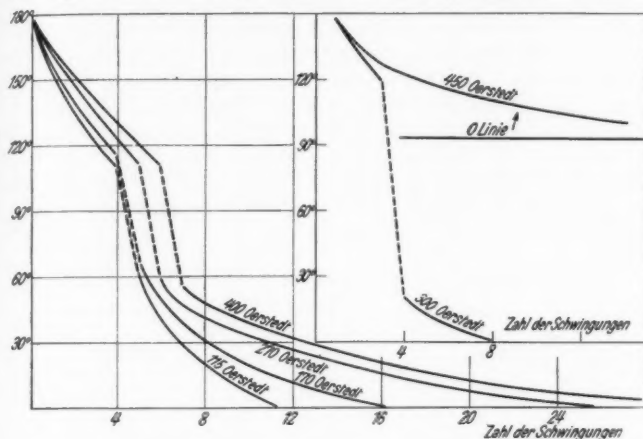


Fig. 23b.
Abklingkurven, Flußeisen 0,3 mm,
große Feldstärken

Fig. 25 (oben).
Wirkung des Einstell-
drehmomentes

gewichtslagen im Gebiet der reversiblen Vorgänge, die auf die Scheibe ein starkes Drehmoment ausüben, treten bei Eisen

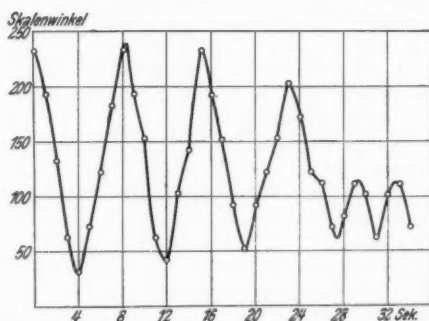


Fig. 24. Schwingungskurve unter der Wirkung des Einstell-drehmomentes
bedeutend stärker auf. Die Abklingkurven, die bis zum Maxi-
mum des Effektes keine Besonderheit zeigen (Fig. 23a), ent-
halten bei höherer Feldstärke eine Unstetigkeitsstelle (Fig. 23b);

das rührt daher, daß bei der untersuchten Eisenscheibe eine Faserstruktur vorliegt. Bei der punktwoisen Aufnahme einer Schwingungskurve zeigt sich das deutlich (Fig. 24). Das große Trägheitsmoment glättet zunächst die Schwingung, solange das maximale Torsionsdrehmoment größer ist als das Einstellmoment. Später erhält die Schwingungskurve einen charakteristischen Sattel, schließlich kann das Torsionsdrehmoment das Einstellmoment nicht mehr überwinden. Die Amplitude macht einen Sprung von großen zu kleinen Werten. Es kann sogar der Fall eintreten, daß von den um 90° verschiedenen Einstellagen bei gleichem Ausgangspunkt der Schwingungsamplitude einmal die eine und einmal die andere am Ende erreicht wird (Fig. 25).

Methode 3. Statische Torsionsversuche

a) Nickel

Zunächst wurden mit der Nickelscheibe von 0,5 mm Dicke Versuche angestellt. Um den Spiegel war eine kreisförmige Skala gebogen, und zwar war auf dem Draht ein

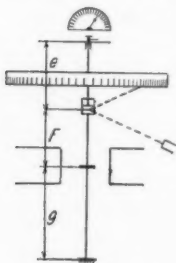


Fig. 26. Anordnung zur Messung des Drehmomentes

Doppelspiegel angebracht, bestehend aus zwei um 180° versetzten Spiegeln, die übereinander auf dem Draht festgelötet waren, so daß mit dem Lichtzeiger ein Bereich von 360° bestrichen werden konnte. Der Torsionsknopf oben ist mit einem Zeiger verbunden, der sich über einer Skala bewegt. Wenn nun ein Winkel von α° eingestellt wird, so entspricht dies einer Ablenkung am unteren Spiegel:

$$\alpha_{sp} = \alpha \frac{f+g}{e+f+g}$$

(Fig. 26). Dieser Winkel am Spiegel wird nur erreicht bei abgeschaltetem Feld. Dann ist der am Spiegel gemessene Winkel $\alpha_m = \alpha_{sp}$. Tritt bei angelegtem Feld ein Hysteresedrehmoment auf, so ist α_m kleiner als α_{sp} , denn $\alpha_{sp} - \alpha_m = \alpha_{hs}$. Nun ist α_h an der Scheibe gegeben durch die Beziehung:

$$\alpha_h = \alpha_{hs} \frac{e+f}{e}$$

Dann ist das Drehmoment:

$$c = \frac{d^4}{32} G \frac{(e+f+g)}{(e+f)g} \alpha_h.$$

Bei al
densel
momen
umger
Drehm
Tritt
der L
der G



F

Es e
ein g
Hyste
wenn
änder
längf
länge
schie
groß
Feld
über
länge
konst
trete
steig
hat
beme
so w

Bei abgeschaltetem Feld gibt also der Winkel an der Scheibe denselben Wert wie das am Torsionsknopf ausgeübte Drehmoment, das nach den obigen Beziehungen auf die Scheibe umgerechnet ist. Die graphische Darstellung gibt zwischen Drehmoment und Winkel eine gerade Linie unter 45° Neigung. Tritt ein magnetisches Richtvermögen auf, so ist die Neigung der Linie geringer als 45° , und zwar nähert sie sich erst in der Gegend des Verschiebungswinkels der 45° -Linie (Fig. 27 a-e).

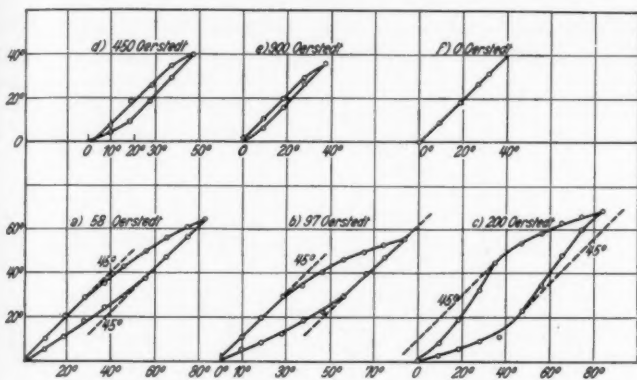


Fig. 27. Drehwinkel über Torsionsdrehmoment, 0,5 mm Nickel

Es entsteht also zwischen Grenz- und Verschiebungswinkel ein gekrümmtes Stück der Kurve. Die Kurven haben mit Hysteresekurven das gemeinsam, daß sie nur herauskommen, wenn man die Drehrichtung kontinuierlich im selben Sinne ändert. Deswegen geben genauere Werte auch nur die rückläufigen Kurven, weil man die Vorgeschichte der Drehung auf längere Zeit kennt. Die Größe eines vollen Zyklus ist verschieden, je nach der Feldstärke. Im Anfang sind die Zyklen groß wegen der Größe des Grenzwinkels, mit zunehmender Feldstärke werden sie immer kleiner. Setzt man die Schleife über eine volle Schleife hinaus fort, so wird sie lediglich länger, aber nicht breiter. Das Hysteresedrehmoment bleibt konstant. Bei höheren Feldstärken kann nun der Fall eintreten, daß die Drehmomentlinie über die 45° -Linie hinaus steigt, nachdem sie zuvor besonders geringe Neigung gehabt hat (Fig. 27c). Dies ist dann wieder ein Beweis für die sich bemerkbar machende Faserstruktur. Das kann schließlich so weit gehen, daß ein plötzliches Umspringen der Scheibe er-

folgt, was dann sehr große Hystereseverluste vortäuscht (Fig. 28). Dabei ist jedoch zu bedenken, daß das Umspringen im nächsten

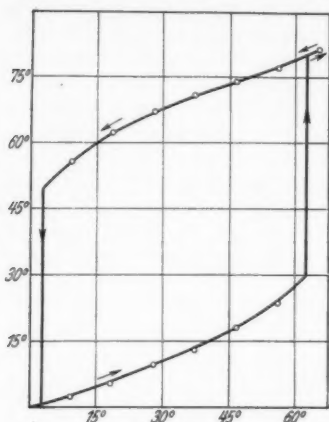


Fig. 28. Drehwinkel über Torsionsdrehmoment, 0,3 mm Flußeisen, 450 Oersted

Quadranten in entgegengesetzter Richtung erfolgen würde, so daß sich für eine oder gar mehrere Umdrehungen die scheinbaren Verlustflächen wegheben (Fig. 29). Das Verlustdrehmoment, infolge drehender Hysteres

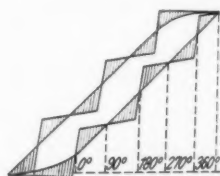


Fig. 29. Schematische Darstellung der Wirkung des Einstelldrehmoments

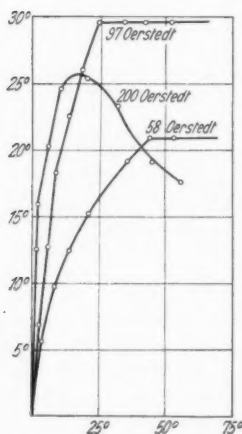


Fig. 30. Magnetisches Richtvermögen über Drehwinkel

dagegen, hebt sich nicht weg, auch bei mehreren Umdrehungen nicht. Will man deswegen in einwandfreier Weise nur die Hystereseverluste bei höheren Feldstärken haben, so muß man die Zyklen klein wählen, weil sich erst nach einem Bereich von 45° das Einstelldrehmoment der Faserstruktur umkehrt, oder man müßte sehr sorgfältig ausgeglühte Scheiben verwenden. Aber auch das hat seine Schwierigkeiten, weil durch das Anlöten der Scheibe an den Draht die Wirkung des Ausglühens wieder aufgehoben wird. Infolgedessen bleibt die Unterscheidung nach dem Gesichtspunkt die einfachste, daß das Hysteresedrehmoment irreversiblen Charakter trägt, während das Einstelldrehmoment rein reversibel ist,

wie au
ist auc
über d
dann
Fig. 2
stelldr
reichu

B
drehm
weils e
kel ein
die F



Fig. 31
in Abh.
stärke

leren
Spieg
schlie
zeiger
gestel
gibt a
nach
maxim

wie aus späteren Untersuchungen hervorgeht. Der Unterschied ist auch deutlich sichtbar in den Kurven, die das Drehmoment über dem Drehwinkel darstellen (Fig. 30). Es ergeben sich dann in den Gebieten der Hysterese Kurven, wie die, die in Fig. 21 schematisch dargestellt ist. In den Gebieten des Einstelldrehmomentes sinkt die Drehmomentenkurve nach Erreichung des Maximums wieder ab.

β) Eisen

Bei Eisen ist besonders die Untersuchung des Einstelldrehmomentes interessant. Es wurde am Torsionsknopf jeweils ein bestimmter Winkel eingestellt, dann wurde die Feldstärke von mitt-

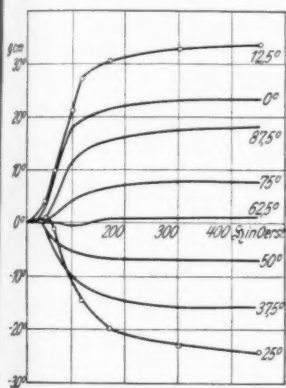


Fig. 31. Einstelldrehmoment in Abhängigkeit von der Feldstärke für bestimmte Drehwinkel

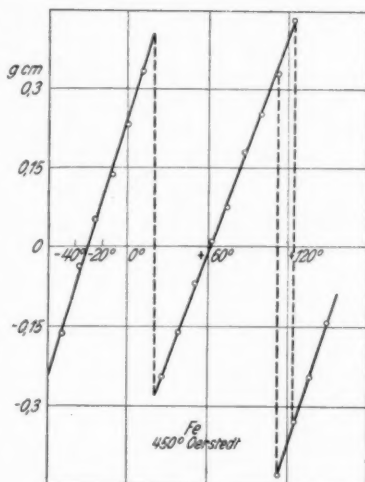


Fig. 32. Einstelldrehmoment für 450 Oersted (Flußeisen) über Drehwinkel

leren zu hohen Werten verändert. Der Lichtzeiger des Spiegels wandert dabei erst langsam, dann schneller und schließlich langsam und zwar ist die Wanderung des Lichtzeigers, alias das Drehmoment, abhängig von dem eingestellten Winkel (Fig. 31). In Abhängigkeit vom Winkel ergibt sich eine fast lineare Beziehung des Drehmomentes, die nach ungefähr 90° eine Unstetigkeitsstelle aufweist, d. h. vom maximalen positiven bis zum maximalen negativen Drehmoment

springt (Fig. 32). Die Sprungstelle liegt nicht genau fest, sie kann etwas früher oder später eintreten, je nachdem wird das positive oder negative Drehmoment etwas größer oder etwas kleiner. Fest liegen dagegen die Nulldurchgänge des Drehmomentes, sie sind genau um 90° auf der Scheibe gegeneinander verschoben. Zu bemerken ist, daß dieses Drehmoment für Hin- und Rückgang der Magnetisierung rein reversibel ist.

Wenn die Scheibe homogen magnetisiert wäre, dann wäre kein Einstelldrehmoment vorhanden. Da aber eine gewisse Differenz zwischen Maximal- und Minimalinduktion in den einzelnen Lagen der Scheibe auftritt, macht sich das Einstelldrehmoment bemerkbar. Nun haben Dahl und Pfaffenberger eine Formel für dieses Drehmoment angegeben:

$$M = v H I \sin \varphi,$$

worin H das wirksame magnetische Feld, v das Scheibenvolumen und $I \sin \varphi$ die Normalkomponente jenes Überschusses der Maximal- über die Minimalmagnetisierungsintensität darstellt. Da nun aber zwei ausgezeichnete Lagen mit 90° Verschiebung vorhanden sind, so treten auch zwei Drehmomente auf:

$$\begin{aligned} M_1 &= v H I_1 \sin \varphi, \\ M_2 &= v H I_2 \sin (90 + \varphi). \end{aligned}$$

Für hohe Feldstärken (450 Oerstedt) ist sehr angenähert $I_1 = I_2$.

Das wirksame Drehmoment ist die Summe von beiden:

$$\begin{aligned} M_w &= M_1 + M_2 \\ &= v H I (\sin \varphi + \sin (90 + \varphi)) \\ &= v H I 2 (\sin \varphi + 45) \cos (-45) \end{aligned}$$

$$I = \frac{981 M_w}{v H 1,41 \sin (\varphi + 45)}.$$

Die aus den Drehmomenten errechneten Werte von I haben folgende Größe, wenn man den Winkel des Nulldurchganges des Drehmomentes für $H = 450$ Oerstedt jeweils gleich minus 45° setzt.

Hierbei sind die Fehler bei den kleinsten Drehmomenten am größten. Wir nähern uns der Genauigkeitsgrenze der Methode. Auch ist, wie oben angegeben, I_1 nicht genau gleich I_2 . Schließlich ergibt die noch vorhandene geringe Hysterese eine Störung des Bildes. Auf jeden Fall steht fest, daß es sich nur um $1-2\%$ der Magnetisierungsintensität handelt, die dieses Einstelldrehmoment hervorbringt. Es wird nur deshalb so groß, weil in die Beziehung für das Drehmoment die

Feldstärke mit eingeht, die im Gebiet der Sättigung sehr hohe Werte aufweist.

$\varphi + 45$	M gem	I
- 20	$\div 0,163$	26,6
- 7,5	- 0,0396	19,9
+ 5	+ 0,0504	29,2
+ 17,5	+ 0,137	25,2
+ 30	+ 0,234	25,6
+ 42	+ 0,334	27,4
- 35	- 0,242	23,2
- 22,5	- 0,159	23,2
- 10	- 0,0685	22,0
+ 2,5	+ 0,0108	13,8
+ 15	+ 0,0755	16,2
+ 27,5	+ 0,181	21,8
+ 40	+ 0,250	21,6
+ 52	+ 0,327	23,0
+ 65	+ 0,430	26,4

5. Deutung der Versuchsergebnisse

Zunächst geben die Versuche eine eindeutige Antwort auf die Frage, ob das Maximum der Verluste und das Maximum

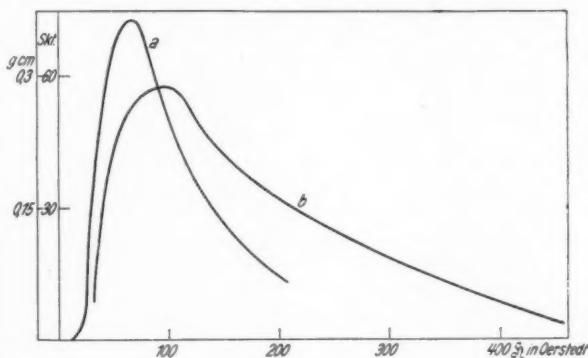


Fig. 33. Barkhauseneffekt a) und Hysteresedrehmoment b), für Nickel 0,5 mm Dicke

des Effekts in der Abhängigkeit von der Feldstärke zusammenfallen. Das Maximum des Effektes liegt bei kleineren Feldstärken (Fig. 33). Man kann sich das so erklären, daß an

faugs große Elementarbezirke umklappen, aber wenige, daß sich mit wachsendem Feld die Elementarbezirke immer mehr verkleinern, dafür aber zahlenmäßig viel mehr umklappen. Der Effekt ist nun gegeben durch das Produkt Anzahl der Gruppen mal Größe der Gruppen. Diese Größe wäre noch mit einem Faktor zu multiplizieren, der der Abschirmung des Effekts durch die Form des Materiales Rechnung trägt. Diese drei Größen lassen sich bei drehender Hysterese schwer trennen. Daß jedoch das Umklappen in kleineren Elementarbereichen mit größeren Verlusten verbunden ist als das Umklappen eines großen, ist schon aus der alten Ewingschen Theorie verständlich. Die kleinen Elementarbereiche müssen gegen sämtliche benachbarte Arbeit leisten. Es ist evident, daß die Summe dieser vielen kleinen Arbeiten größer ist, als das gemeinsame Umklappen eines großen Elementarbereiches. Man kann sich geradezu vorstellen, daß erst, wenn die Elementarbereiche so klein geworden sind, daß sie nur noch aus einem Elementarmagneten bestehen, dann erst der Drehungsprozeß beginnen kann, der ohne Verlust verläuft. Die Aufspaltung der Gruppen wird nun zum Teil etwas früher, zum Teil etwas später erfolgen, so daß auch dieses Gebiet praktisch vermiert ist.

Nach Akulov gibt es für jedes Material einen Anisotropiepunkt, bei dem der Umklappungs- oder Inversionsprozeß in den Drehprozeß übergeht. Er ist gegeben durch den Punkt maximaler Krümmung der Magnetisierungskurve. Es ist zu vermuten, daß dieser Punkt mit dem Maximum der Hystereseverluste zusammenfällt, denn das Überschreiten des Maximums bedeutet ja nichts anderes, als den Beginn des verlustfreien Drehprozesses. Für die Vorgänge bei drehender Magnetisierung sind also drei verschiedene Stadien maßgebend.

1. Schwache Felder. Die Scheibe ist mit einer Magnetnadel zu vergleichen, die eine Vorzugsrichtung hat. Die Vorzugsrichtung ist abhängig von der Struktur des Materials. Das Vorzeichen der Einstellrichtung ist abhängig von der Vorgesichte, je nachdem, ob kristallographisch gesprochen, die $[100]$ -Richtung oder die $[100]$ -Richtung vorherrscht. Durch sehr sorgfältiges Glühen wäre event. zu erreichen, daß diese Einstellrichtung verschwindet. Im allgemeinen wird dies jedoch schwer möglich sein. Gekennzeichnet ist dies Gebiet dadurch, daß keine Verluste und kein Effekt vorhanden sind. Nach Akulov ist dieses Gebiet um so größer, je stärker deformiert das Gitter des Kristalls ist, je stärker sich also das Einstelldrehmoment bemerkbar macht. Gewisser-

maßen
spann

2
wie si
Zunäc
gewich
mehr.
nur u
dann
Effekt
Die V

3
gewic
schei

Die
gesetz

magn
auch

in de
in die

mit
nicht

ist, d
in d

um.

er m

muß.

über

mögl

die M

in vo

die U

hält

geke

Sprü

tren

eine

als
Spul
ergil

maßen sind dann die Molekularmagnete um so stärker gespannt.

2. Mittlere Felder. Ist diese „kritische Koerzitivkraft“, wie sich Akulov ausdrückt, überschritten, beginnt der Effekt. Zunächst gruppiert der Effekt sich um die vorhandene Gleichgewichtslage. Allmählich verwischt sich diese jedoch immer mehr. Die Scheibe dreht sich, wenn sie frei beweglich ist, nur um einen kleinen Winkel, den Grenzwinkel, und bleibt dann stehen. Es ist jede Gleichgewichtslage erreichbar. Der Effekt erreicht sehr bald sein Maximum, die Verluste später. Die Vorgeschichte spielt überhaupt keine Rolle mehr.

3. Starke Felder. Es kristallisieren sich neue Gleichgewichtslagen heraus, und zwar nunmehr vier. Zunächst scheint es so, als müßten es nur zwei Gleichgewichtslagen sein. Die eine ist schon bekannt vom Stadium 1. Die entgegengesetzte folgt aus der bei Drehung um 180° eintretenden Umagnetisierung. Das äußere Feld ist jedoch so stark, daß auch die aus Einkristallmessungen bekannte Magnetisierung in der [101]-Richtung sich bemerkbar macht. Das Umspringen in die eine oder andere Gleichgewichtslage erfolgt sicherlich mit Barkhauseneffekt. Jedoch hört man in diesen Gebieten nichts, weil es ein prozentual sehr geringer Teil der Magnete ist, der umspringt. Etwa um 2% ändert sich die Induktion in der Scheibe und nur dieser Überschuß magnetisiert sich um. Im Drehmoment tritt er deshalb in Erscheinung, weil er mit der sehr großen Feldstärke H multipliziert werden muß. Andererseits kann man aus den Überlegungen Schlüsse über die Sprünge ziehen, die auftreten. Es sind zwei Fälle möglich. Erstens, es gibt nur 180° -Sprünge. Dann müssen die Molekularmagnete in den zwei Richtungen [100] und [101] in verschiedene Lagen umklappen. Das heißt, zuerst erfolgt die Umklappung in der [100]-Richtung, die [101]-Richtung behält ihre Lage bei. Nach 90° vollzieht sich der Vorgang umgekehrt. Oder zweitens, man stellt sich vor, daß es nur 90° -Sprünge gibt. Dann kann man die Voraussetzung des Getrennt-Umklappens fallen lassen. Es findet dann nach je 90° eine Totalumklappung statt.

6. Zusammenfassung

1. Der Barkhauseneffekt wird bei drehender Hysteresse als richtungsabhängig bestimmt. Er wird durch eine drehbare Spule abgehört. Über der Drehung der Spule aufgetragen, ergibt sich der Barkhauseneffekt als Sinuslinie.

2. Gegen die ausgezeichneten Lagen der Spulenachse parallel und senkrecht zum Felde ist das Minimum und das Maximum um den Verschiebungswinkel verschoben.

3. Der Verschiebungswinkel ist größer, wie der von Cismann gemessene Grenzwinkel, sonst jedoch in ähnlicher Weise von der Feldstärke abhängig.

4. Das Verhältnis: Minimum zum Maximum der Sinuslinie des Barkhauseneffektes ist bei verschiedenen Materialien verschieden. Der Quotient ist ein Maß für die Streuung des Barkhauseneffektes um den Verschiebungswinkel. Bei Nickel ist die Streuung klein, bei Eisen groß.

5. Die Verluste bei drehender Hysterese werden charakterisiert durch die Amplitudenabnahme einer Torsionsschwingung der Scheibe.

6. Dabei zeigt sich der Grenzwinkel in einer starken Abnahme der Dämpfung.

7. Das Drehmoment der Hysterese läßt sich angenähert aus der Schwingungsdauer, genauer aus statischen Torsionsversuchen bestimmen.

8. Die Amplitudenabnahme bei einer vollen Schwingung ist gleich dem doppelten Drehmoment.

9. Bei Annäherung an die Sättigung macht sich das Einstelldrehmoment besonders bei Eisen geltend. Es wurde als rein reversibel festgestellt. Es hat jeweils nach 90° eine Unstetigkeitsstelle, es springt dabei von einem positiven zu einem negativen Maximalwert. Dazwischen verläuft es nahezu geradlinig.

10. Die Verluste und die Barkhauseneffekte fallen mit ihrem Maximum nicht zusammen. Es wird die Änderung in der Größe der Elementarbereiche dafür verantwortlich gemacht.

Die Arbeit wurde im Elektrotechnischen Institut der Bergakademie Freiberg angefertigt, in steter Fühlung mit dem Institut für Schwachstromtechnik an der Technischen Hochschule Dresden. Dem Vorstand dieses Institutes, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Barkhausen, bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und ihrer steten Förderung zu großem Danke verpflichtet.

7. Literaturzusammenstellung

- 1) H. Barkhausen, Zwei mit Hilfe der neuen Verstärker entdeckte Erscheinungen. *Phys. Ztschr.* **20**. S. 409—404. 1919.
- 2) F. Preisach, Untersuchungen über den Barkhauseneffekt. *Ann. d. Phys.* [5] **3**. S. 737. 1929.
- 3) A. Cismann, Beiträge zum Studium des Barkhauseneffektes. *Ann. d. Phys.* [5] **6**. S. 825. 1930.
- 4) P. Brauburger, Untersuchungen über die Ummagnetisierung von Eisen durch mechanische Drehung. Dissertation Stuttgart 1912.
- 5) R. Gans u. L. Loyarte, Über drehende Hysterese. *Arch. f. Elektrotechn.* [3] **6**. S. 139. 1915.
- 6) F. Trappe, Beiträge zur Kenntnis der drehenden Hysterese. Dissertation Göttingen 1925.
- 7) O. Dahl u. I. Pfaffenberger, Anisotropie in magnetischen Werkstoffen. *Ztschr. f. Phys.* **71**. S. 93. 1931.
- 8) N. Akulov, Über magnetische Strukturanalyse. *Ztschr. f. Phys.* **71**. S. 764. 1931.

(Eingegangen 24. Juli 1932)

Die Reibung, Wärmeleitung und Diffusion in Gasmischungen

**XXI. Absoluter η -Wirkungsquerschnitt,
molekulartheoretische Bedeutung der kritischen Temperatur
und Berechnung kritischer Drucke aus η**

Von Max Trautz

(Mitteilung aus dem Physikalisch-chemischen Institut
der Universität Heidelberg)

A. Absolute und relative η -Wirkungsquerschnitte

1. Um aus η -Messungen (an ungemischten Gasen) erhaltene Gasmolekelquerschnitte zu unterscheiden von anderweit gewonnenen, nennen wir sie η -Wirkungsquerschnitte, kurz η -Querschnitte. Sei Q ihr Zahlwert für ein Gas, M sein Molgewicht, so geht die klassische Q -Bestimmung stets von einer Gleichung:

$$(1) \quad \eta = \frac{\text{const}}{Q} \sqrt{M} \cdot f(T)$$

aus, worin $f(T)$ einen Teil der Temperaturfunktion des η enthält, während const ein im allgemeinen vom benützten Modell abhängiger „Zahlenfaktor“ ist. Die bisher meistbenützten Modelle führten bestimmte Annahmen über die T -Funktion mit sich, doch so, daß bei gleicher T -Funktion auch die Zahlenfaktoren dieselben waren.

Der Querschnitt Q wird dabei nur für starre elastische nichtanziehende Kugeln konstant, in allen anderen Fällen fällt er mit steigender Temperatur, in verschiedenem Maß, je nach dem benützten Modell, von denen keines ohne Anpassungskonstante den Tatsachen entspricht. Man nahm bisher, unseres Wissens ohne Kritik, allgemein an, daß der Querschnitt Q mit steigender Temperatur einem für jedes Gas bestimmten Grenzwert zustrebe und pflegte deshalb Durchmesser σ_∞ für $T = \infty$ anzugeben.

2. Welcher Teil der gesamten Temperaturabhängigkeit des η in $f(T)$, welcher in Q gesteckt wird, hängt noch vom Modell ab, wenn dieses durch anpaßbare Konstanten (z. B. Sutherlandkonstante C oder T -Exponent n und Kraftkonstante μ) zur Darstellung der Wirklichkeit brauchbar gemacht ist.

Hätte man $f(T)$ für ein bei allen Gasen „vergleichbares“ Temperaturgebiet schon bisher gekannt, so hätte man die Gewähr dafür gehabt, für dieses aus (1) auch vergleichbare const/Q zu erhalten. Doch ist erst seit kurzem bekannt, daß allgemein bei der kritischen Temperatur T_k und nur hier das einfache Gesetz gilt:

$$(2) \quad \left(\frac{d \ln \eta}{d \ln T} \right)_{T_k} = 1.$$

Es macht wahrscheinlich, daß dem Verhältnis

$$(3) \quad \eta_k/T_k = a_k$$

eine leidlich einfache theoretische Bedeutung zugeschrieben werden kann; denn das allgemeine Verhältnis

$$(4) \quad \eta/T^n = a$$

behält auch beiderseits von T_k nach unseren Erfahrungen in um so weiterem Bereich noch innerhalb der Fehler den Zahlenwert a_k bei, je schwerer und mehratomiger das Gas ist, indem da $n = 1$ bleibt. Das kann alles für die Berechnung von Querschnitten nach (1) wichtig werden.

Umgekehrt können Modellbetrachtungen, wenn sie zu Gl. (2) und (3) führen, eine anschauliche Vorstellung vom molekulartheoretischen Wesen der kritischen Temperatur vermitteln und damit eine sehr störende Lücke ausfüllen.

Endlich kommt für das weitere unsere experimentelle Feststellung in Betracht, es strebe mit wachsender Temperatur η einer Proportionalität nicht schließlich zu $T^{1/2}$ zu, sondern der Potenzexponent liege für H_2O etwa bei 1, für HCl bei 0,9, für NH_3 bei 0,88, für He und H_2 bei 0,666..., und erst bei immer wachsendem Molgewicht nähere er sich mehr und mehr $1/2$, bei unbegrenzt wachsendem T . Wenn dies auch Extrapolationen sind, so sind sie doch, mindestens bei H_2 , He , Ne und Ar dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, daß der logarithmische Koeffizient $m_g = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{d \ln \eta}{d \ln T}$ für $T = \infty$ bei diesen Gasen praktisch erreicht wird, und bei höheren Temperaturen doch kaum noch eine Änderung erfahren wird.

3. Nebenbei sei bemerkt, daß wir von den ganz anders, nämlich durch Geltung unseres Mischungsansatzes für η definierten relativen Querschnitten, auf die wir a. a. O. zurückkommen, in vorliegender Mitteilung keinen Gebrauch machen.

Da es üblich ist, nicht Querschnitte, sondern Durchmesser σ anzugeben, geschieht das auch im folgenden.

4. Wir bestimmen jetzt absolute Molekeldurchmesser σ aus η , so daß wir also η -Durchmesser erhalten.

Die absoluten σ kann man aus Reingas- η mit folgenden bereits durchgerechneten Modellen gewinnen.

1. Starre elastische Kugeln

Hier wird $f(T) = \sqrt{T}$ und Q konstant. Das trifft nur für die höchsten Temperaturen zu und auch da nur dann, wenn die Molekeln hinreichend groß sind (Grenzgesetz für unendlich schwere Molekeln). Die σ für ∞ hohes T heißen σ_{∞} .

2. Starre elastische Kugeln mit Anziehungsfeld

(Sutherland-Reinganum-Molekeln, SR-Molekeln;
etwa van der Waalssches Modell)

Hat man der bequemen Rechnung wegen bisher meist benützt unter der stillschweigend gemachten Zusatzvoraussetzung, daß allgemein $f(T) = \sqrt{T}$ sei, so daß also Q der Gleichung entsprach:

$$(5a) \quad Q = Q_{\infty}(1 + C/T).$$

Darin ist Q_{∞} der Querschnittsgrenzwert bei unendlich hoher Temperatur und C die Sutherlandkonstante. Während die Theorie hier der Konstante in (1) einen bestimmten Zahlwert vorschreibt, fordert sie von Q bloß, daß es bei den Meßtemperaturen zur Größenordnung des Molekeldurchmessers 10^{-8} cm führt und läßt nicht bloß den Betrag, sondern sogar die Temperaturfunktion von C offen; meist hat man aber von der letzteren in praxi abgesehen, da man für engere T -Bereiche mit konstantem C hinreichend auskam. Die Anpaßbarkeit der Gleichung erweist die Zulässigkeit des Modells und führt zu den ihm entsprechenden Durchmessern σ_{SR} .

An Benützung konstanter C gewöhnt und von starr elastischen Kugeln mit $f(T) = T^{1/2}$ herkommend, hat man seit langem unausgesprochen als gewiß angesehen, daß C/T mit steigendem T auf Null konvergiert, d. h. also, daß alle η für hohe T dem ersten Modell entsprechen und also da \sqrt{T} proportional seien.

Nun ist aber für die Proportionalität zu $T^{1/2}$ gar nicht nötig, daß C/T gleich Null wird, sondern es würde genügen, wenn

(5b) $C/T = \text{const}$, also $C = \text{const } T$, also $\sigma_{\infty \text{ neu}} = \sigma_{\infty \text{ alt}} \cdot (1 + (C/T)_{\infty})$ würde, und dabei könnte dies C dann auch ganz klein oder ungeheuer groß sein. Und zweitens ist, wie wir sahen, die Proportionalität von η bei höchsten Temperaturen nur ein Grenzgesetz für schwerste Molekeln.

Also sind alle bisher für $T = \infty$ angegebenen Molekeldurchmesser, die man aus der Sutherlandvorstellung mit diesen üblichen Zusatzannahmen berechnet hat, mindestens etwas

anders zu deuten. Wie man dies machen kann, ohne unseren neuen Erfahrungsstatsachen zu widersprechen, sehen wir weiter unten S. 209 ff.

Man hat erwartet und auch behauptet, daß die SR-Querschnitte befriedigend für $T = \infty$ mit denen übereinstimmen, die man aus den Abweichungen vom Gasgesetz berechnen kann; in der Tat sind hier die beiderseits benützten Modelle (Anziehungsfeld mit niederer, Abstoßungsfeld mit sehr hoher Abstandspotenz) qualitativ dieselben.

Wie es mit der Schärfe der Prüfbarkeit dieser Gleichsetzung steht, werden wir weiter unten sehen.

War die Anziehungspotenz bei SR-Molekeln vermöge C angepaßt, so war die Abstoßungspotenz hier wie bei einfachen starr-elastischen Molekeln zu unendlich angenommen. Das ist jedoch anders bei:

3. Nur abstoßenden Kraftzentren mit Abstandspotenz s

a) Man könnte sie auch für Zustandsgleichungen benutzen, sofern man alle „Anziehungen“ z. B. quantenmäßig durch elektrische oder durch homöopolare Bindung, also durch „chemische Prozesse“ deutet (ähnlich wie die Polymerentheorie die ersten Abweichungen vom Gasgesetz schon immer und mit quantitativem Erfolg erklärt hat). Durchgeführt ist eine solche Behandlung der Zustandsgleichung unseres Wissens noch nicht.

Als Durchmesser kann man hier die kürzeste Entfernung definieren, auf die sich je zwei Molekeln im Mittel beim Stoß einander nähern, also die Entfernung ihrer Zentren beim Umkehrungspunkt der jeweiligen Bahnen. So kommt man¹⁾ zu der Gleichung:

$$(6) \quad \sigma = \left[\frac{\mu}{RT(s-1)} \right]^{1/(s-1)},$$

worin μ die Kraft in der Entfernung 1, die Kraftkonstante ist. Sind die Bahnen alle gekrümmt, so wird σ um so weniger genau der benützten Vorstellung äquivalenter Kugeln entsprechen, je kleiner s ist. Für großes s dagegen beansprucht (6) genaue Geltung. Den fehlenden „Krummbahnfaktor“ hat die Gastheorie unseres Wissens noch nicht abgeleitet; denn daß die Kugelmodelle für Druck und Reibung verschiedene Größen haben müssen²⁾, bei gleichen Voraussetzungen, ist doch zum mindesten ein Schönheitsfehler, so daß man sich damit nicht ohne weiteres abfinden wird, und auch Hr. Jeans³⁾ deutet an,

1) Vgl. z. B. Jeans-Fürth, Kinet. Theor. d. Gase 4. Aufl., Gl. (774).

2) Vgl. Jeans-Fürth, a. a. O., S. 359 oben.

3) Vgl. Jeans, a. a. O., § 379 Anfang.

daß dem Faktor eine Ungewißheit innewohnt, und scheint nicht zu glauben, daß der von ihm aus der Zustandsgleichung abgeleitete Faktor

$$(7) \quad \sqrt[3]{\Gamma\left(1 - \frac{3}{s-1}\right)},$$

um welchen der Druckdurchmesser den Reibungsdurchmesser übertreffen soll, etwa der Krummbahnfaktor sei. Wegen der Wichtigkeit dieses Punktes müssen wir etwas dabei verweilen:

Stoßen sich zwei Molekeln im Abstand r mit der Kraft $\varphi(r) = \mu r^{-s}$ ab, so berechnet sich aus dem Virial¹⁾:

$$(8) \quad \sum \sum r \varphi(r) = \frac{2\pi N^2(1+\beta)}{2h\nu} \cdot \left(\frac{\mu}{RT(s-1)}\right)^{\frac{3}{s-1}} \cdot \Gamma\left(1 - \frac{3}{s-1}\right),$$

worin man im 2. Glied die 3. Potenz von (6) erkennt, das sowohl dem SR-Durchmesser gleich ist, wie auch zugleich dem „Durchmesser“ verallgemeinerter (d. h. $\varphi(r) = \mu r^{-s}$) Maxwellmolekeln, d. h. dem Mittelwert ihres Mittelpunktsabstandes beim Stoß. Soweit gehen wir denselben Weg wie Hr. Jeans, von hier ab jedoch einen anderen:

Während er nämlich (§ 168) starr-elastische (nicht-SR-) Molekeln und ihren Durchmesser einführt und damit zum Faktor (7) gelangt:

$$(9) \quad \sum \sum r \varphi(r) = \frac{2\pi N^2(1+\beta)}{2h\nu} \cdot \sigma^3 z,$$

vermöge einer nur größenordnungsmäßig durchgeführten Betrachtung, wünschen wir uns konsequent nur auf SR-Molekeln zum Vergleich mit unseren allgemeinen Maxwellmolekeln zu beziehen. Dann darf nicht wie in (9) der in Betracht kommende Abstand r einfach gleich dem Durchmesser σ des „Harten“ gesetzt werden, sondern r muß dann um einen mit fallendem Kraftexponenten s wachsenden Faktor vergrößert sein, vor der Integration, die bisher zu (9) führte. Dieser Faktor ist dann zufolge (8) ersichtlich einfach die Gammafunktion in (7), weil (6) auf jeden Fall gilt; und das muß auch für SR-Molekeln noch gelten, weil (6) auch für diese Geltung behält, und mithin auch für van der Waalsmolekeln, womit also die Durchmesser-unterschiedlichkeit zwischen Druck- und Reibungsdurchmessern behoben und auf eine frühere, unzulässige Gleichsetzung zweier sich ausschließender Definitionen zurückgeführt wäre.

Trotzdem fehlt noch immer ein Faktor in Gl. (9) auch dann, wenn man $\Gamma\left(1 - \frac{3}{s-1}\right)$ eingesetzt hat, weil er auch

1) Vgl. Jeans-Fürth, S. 173, § 172.

2) Jeans-Fürth, a. a. O., Gl. (336).

in (8) fehlt, nämlich der Krummbahnfaktor. Wir wissen über ihn, daß er für $s = \infty$ auf Eins sich reduzieren muß und finden weiter unten empirisch, daß er hinreichend genau für $s = 5$ mit $3\pi^2/2$ angegeben wird; endlich haben die Kugeln, die wir für die Kraftzentren substituieren können, bei anziehendem Feld (SR-Molekeln) um so kleinere „harte“ Kernkugeln, je weiter das Anziehungsfeld reicht, je kleiner mithin s ist. Und wir wünschen ja SR-Molekeln zu berechnen, um sie mit den in (8) vorausgesetzten abstoßenden verallgemeinerten Maxwellmolekeln zu vergleichen. Man sieht leicht, daß diesen Bedingungen genügt wird durch

$$(10) \quad \left(1 - \frac{1}{s-1}\right)^{s-1} \left(\Gamma\left(1 - \frac{1}{s-1}\right)\right)^s = K_f \cdot \Gamma\left(1 - \frac{3}{s-1}\right),$$

wobei offen bleibt, ob die Exponenten wirklich mit s variabel sind, oder stets 4 bzw. 5 (auch wenn $s \neq 5$ ist). Ob die in K_f empirische Gleichung für den Krummbahnfaktor sich auch für $s \neq 5$ bewährt, läßt sich noch nicht entscheiden (vgl. S. 206 unten).

Der Abstoßungsexponent s kann aus dem T -Exponenten n in der Gleichung

$$(11) \quad \eta = A \cdot T^n$$

bestimmt werden, die bei konstantem A den gefundenen Temperaturgang der η darstellt¹⁾:

$$(12) \quad n = \frac{1}{2} + \frac{2}{s-1}.$$

Die Kraftkonstante μ läßt sich bei Kenntnis von Molegewicht und von s aus dem beobachtbaren Zahlwert von A in (11) berechnen [und also auch σ nach (6) und (10)]. Die Ausdrücke dafür, ebenso wie die Grundidee dazu hat J. Cl. Maxwell angegeben, und auch für den Sonderfall $s = 5$, den er als rechnerisch ausgezeichnet fand, fertig entwickelt. Für s -Werte verschieden von 5 hat Hr. S. Chapman und ähnlich Hr. D. Enskog die Berechnung des Ausdruckes für A in (11) durchgeführt.

b) Wir haben festgestellt, daß die *einzige* T -Potenz, die unter Umständen über größere T -Bereiche (20 bis mehrere 100°) den Tatsachen bei η gerecht wird, die Maxwellsche erste ist, also $s = 5$ entsprechend; daß mithin nicht, wie noch Hr. S. Chapman schreibt, Maxwells Verfahren bloß eine rein rechnerische Bedeutung hat. Wir nahmen wahr, daß die absolute Größe der T -Bereiche, worin beiderseits von T_k noch

1) Jeans-Fürth, a. a. O., Gl. (777).

innerhalb der Fehler Proportionalität von η zu T besteht, mit T_k wächst.

Deshalb möchten wir vorschlagen, die Molekeln in diesen Bereichen als *Maxwellmolekeln*, ihre Durchmesser als *Maxwelldurchmesser* und die kritische Temperatur als *Maxwellpunkt der Gasreibung* zu bezeichnen. Denn es scheint doch physikalisch bedeutungsvoll, daß die rein empirisch ausgezeichnete Stelle der η - T -Kurve (wo sie von einer Geraden durch den T -Nullpunkt tangiert wird und dieser Berührungspunkt bei T_k liegt), zugleich die ist, wofür das Maxwellmodell die mathematisch einfachste Formel ergibt. Ich möchte in Maxwells $s = 5$ nicht einen mathematischen Kniff, sondern in dem zu ihm führenden Modell einen wahrhaft genialen Naturforschergedanken sehen. Daran möchten die Bezeichnungen nach Maxwell erinnern.

Damit soll aber nicht behauptet werden, daß für die geraden Stücke der η - T -Kurven, die T proportional laufen, wo also (4) mit $n = 1$ gilt, das Maxwellmodell *vollständig* bestätigt sei. Denn noch blieb offen, ob

$$(13) \quad a = A$$

empirisch zutrifft. Das ist auch nicht ohne weiteres zwangsläufig prüfbar. Denn der Zahlwert von Maxwells A enthält die Kraftkonstante μ , über deren Abhängigkeit von der Stoffnatur Maxwell keine Aussage macht, deren Zahlwert also noch offen bleibt. Setzt man folgerichtig die Kraftkonstante und also auch die Durchmesser für Druck- und Reibungserscheinungen je gleich groß an, so kann man den Maxwell'schen Betrag für μ ausrechnen und mit der Erfahrung vergleichen. Dazu bedient man sich der Definition von van der Waals b durch:

$$(14) \quad b = \frac{2}{3} \cdot \pi \cdot N \cdot \sigma^3,$$

welches unser σ nur dann enthalten kann, wenn es wie dieses für reine Zweierstöße definiert ist. Also darf man unter b in unserem jetzigen Fall nur Hr. van Laars (b_g) verstehen, den Grenzwert von b für $v = \infty$. Zu seiner Berechnung gibt Hr. van Laar¹⁾ die empirische Formel für T_k an:

$$(15) \quad \begin{cases} (b_g)_k = b_k (1 + 0,0043 T_k), \\ \text{bzw. } 0,005 T_k. \end{cases}$$

Einsetzung davon und von Gl. (6) in Maxwells Funktion für A in (11) gibt:

1) van Laar, Die Zustandsgleichung der Gase; Voss. 1924.

$$b_{k\eta} = \left[\left(\frac{5 \cdot \sqrt{\pi}}{8N} \cdot \frac{\sqrt{R}}{\lambda''(5) \cdot \Gamma(3,5)} \right)^{2/3} \cdot \pi \cdot N \right] \cdot M^{2/3} \cdot \left(\frac{\sqrt{T_k}}{\eta_k} \right)^{2/3} \\ = 2,8172 \cdot 10^{-7} \cdot M^{2/3} \cdot \left(\frac{\sqrt{T_k}}{\eta_k} \right)^{2/3} \text{ cm}^3/\text{Mol}$$

oder

$$(15) \quad = 1,2567 \cdot 10^{-11} \cdot M^{2/3} \cdot \left(\frac{\sqrt{T_k}}{\eta_k} \right)^{2/3} \frac{\text{Normalvolumen}}{\text{Mol}}.$$

Dabei ist das Normalvolumen 22416 cm³ (übliche *b*-Einheit), während die Zahlwerte von $\lambda''(5) = 1,3682$; $\Gamma(3,5) = 3,3233$; $N = 6,061 \cdot 10^{23}$; $R = 0,8315 \cdot 10^8$ benützt wurden und *M* das Molgewicht bedeutet.

Wir haben in (15) vom Faktor (7) unseren früheren Überlegungen entsprechend keinen Gebrauch gemacht; am Verhältnis der $b_{k\eta}$ verschiedener Stoffe könnte er ohnehin nichts ändern, und es wird sich zeigen, daß dies Verhältnis in der Tat, voraussichtlich in der Fehlergrenze, dieselbe Größe hat, wie man es aus reinen Zustandsdaten nach van Laar ermittelt hat. Und so fällt auch diese Prüfung unserer Auffassung der Gasmolekeln bei T_k als Maxwellmolekeln und also der Deutung der kritischen Temperatur als derjenigen, wo alle Molekeln Maxwellmolekeln sind, zu unseren Gunsten aus.

Die einzige wesentliche Schwierigkeit für diese Prüfung liegt darin, daß sphärisch-symmetrische Molekeln unter den schweren, wo das Proportionalitätsgebiet von η zu T breiter ist, nicht oft zu finden sind.

Dagegen scheint uns wenig Gewicht der Einwand zu haben, daß die Proportionalität ersichtlich nur bei T_k selbst streng ist, sonst aber, bestenfalls in weiten Bereichen innerhalb der Fehlergrenze, nur genähert. Man kann dies von sehr vielen, wo nicht allen auf Materie bezüglichen Proportionalitäten sagen und denkt im allgemeinen nicht daran, deshalb an Zahlenangaben einer für die Proportionalitätsstrecke entwickelten Theorie zu zweifeln. Es besteht nun zwar gute Proportionalität zwischen unseren nach (15) berechneten $b_{k\eta}$ und den $(b_{\eta})_k$, aber, wie wir bereits S. 202 u. sahen, hinterbleibt ein Faktor, den wir als K_f deuten möchten und dessen Zahlwert durch Gl. (10) gegeben ist.

Endlich könnte man — was vielleicht zum Teil durch die Fehlergröße erlaubt wird — den Abweichungen von der Proportionalität reelle Bedeutung derart zuschreiben, daß man die Voraussetzung hinreichender Starrheit (oder auch schon der sphärischen Symmetrie) als schlecht erfüllt ansieht und Polarisationserscheinungen im Sinn von Debye oder V. M. Goldschmidt annimmt. Sie würden dann den Krummbahnfaktor mindestens weiter verwickeln.

c) Weniger günstig steht es schließlich mit Modellen für die nicht geradlinigen Teile der η - T -Kurven, die wir durch T -veränderliche n darzustellen gelernt haben. Hier, wo sich die n im allgemeinen viel rascher ändern, ist man versucht, das verallgemeinerte Modell Maxwells, das Chapman berechnete, zu verwenden, mindestens je für kurze Strecken, innerhalb deren man die n konstant nehmen darf. Unberechtigter als das beschriebene Verfahren mit Maxwells $s = 5$ -Ausdrücken ist das auch nicht. Aber im Gegensatz zum Proportionalitäts-(Maxwell)-Gebiet gibt es für die Anwendung anderer konstanter T -Potenzen als 1, also allenfalls der Chapman'schen Formeln für mittlere Temperaturen bei keinem Gas ein irgend größeres Gebiet der Gültigkeit. Immerhin muß man sie auf die Gase anwenden können, bei denen für extrem tiefe und extrem hohe Temperaturen der Grenzwert von n_g angebbar und nach unserer heutigen Kenntnis in weitem Bereich konstant ist, wenn man nicht diese Extrapolation als solche verwerfen will, etwa weil die betreffenden Gebiete experimentell ganz unerreichbar sind.

Nimmt man die Kraftkonstante μ definitionsmäßig derart als temperaturabhängig an, daß Chapmans „Konstante“ vor T^n trotz der tatsächlichen Temperaturabhängigkeit des darin enthaltenen n (und also auch s) konstant bleibt, so liegt darin die Annahme, daß diese von Chapman und Maxwell gar nicht in Betracht gezogene T -Abhängigkeit von n und μ an der Form des Ergebnisses nichts ändert, daß also die T -Koeffizienten beider Größen gar nicht eingehen. Man müßte sonst vorher Chapmans Theorie noch einmal durchrechnen, nunmehr mit Annahme T -abhängiger s und μ .

Nun ist schon die bisherige Ableitung von Chapmans Gleichungen, die doch auf temperaturunabhängiges n (und s) beschränkt sind (und wie alle η -Modelle auf sphärische Molekeln), außerordentlich umfänglich und die Berechnung der daraus folgenden a mangels der Zahlenwerte von $\lambda''(s)$ noch nicht möglich. Neue theoretische Durchrechnung für T -abhängige s und μ , selbst mit unseren empirisch gefundenen T -Funktionen, erscheint uns praktisch in jedem Fall gegenstandslos, selbst wenn man nun die Mühe dafür aufbrächte und die Rechnung bewältigen kann. Denn die Benützung der Formeln müßte wohl sehr schwerfällig werden.

4. Die Vergleichbarkeit verschieden berechneter Durchmesser

Über die Beziehung der Durchmesser aus Zustandsdaten zu denen aus η ist schon gesprochen. Es bleibt übrig, nach

M. T.

Vergl.
suche
Maxkritis
gleich
solchT =
Bilt
auf
die
man
anzu
Stoß
Gren
Vers
tungvon
ther
den
Stuf
GasDie
ist
sofe

(16)

lief
A

(17)

(17)

Vergleichstemperaturen für Durchmesser gleicher Modelle zu suchen und nach der Vergleichbarkeit von SR-Durchmessern mit Maxwell-, bzw. Chapmandurchmessern zu fragen.

a) Für Molekeln gleicher Symmetrie sind jedenfalls die kritischen Temperaturen von Natur am meisten zum Vergleichen der σ ausgezeichnet; im besonderen für Kugeln, denn solche setzen alle bisherigen Modelle voraus.

b) Mit gleicher Einschränkung bezüglich Symmetrie sind $T = 0$ und $T = \infty$ von Interesse. Ersteres, weil u. a. die Biltzsche Schule und die Kristallochemiker vielfach Volumina auf $T = 0$ extrapoliert haben, und Hrn. Nernsts Wärmesatz die Erforschung hier sehr förderte; anderseits $T = \infty$, weil man bisher gewohnt war, Stoßzahlen hier $T^{1/2}$ proportional anzunehmen, und ebenso die Reaktionsgeschwindigkeit von Stoßvorgängen; was jetzt infolge der von $1/2$ verschiedenen Grenzexponenten etwas ungewiß wurde, bei Deutung dieser Verschiedenheiten durch Impulsausbeutefaktoren aber in Geltung bleiben könnte.

c) Praktisch wichtig (für Gasmischungen) ist die Kenntnis von Durchmessern für gleiche Absoluttemperaturen. Diese isothermen Durchmesser werden schon der Reihenfolge nach von den Maxwelldurchmessern sich sehr unterscheiden, ihrer Stufung nach aber von den bisher gültigen, auch bei leichten Gasen kaum unterschieden sein, soweit es sich um σ_{SR} handelt.

Ganz allgemein hat man natürlich folgendes zu sagen: Die Abgrenzung, wo die Molekel, der Durchmesser „anfängt“, ist durch Wahl des Modells bedingte Angelegenheit und insofern Konventionssache.

B. Die Berechnung der absoluten Molekeldurchmesser

1. Maxwelldurchmesser

1. Maxwells Ausdruck:

$$(16) \quad \eta = A \cdot T^{\frac{s+3}{2(s-1)}}$$

liefert für $s = 5$, also den T -Exponenten 1 den Zahlwert für A zu:

$$(17a) \quad A_5 = \frac{5 \cdot \sqrt{\pi}}{4 \cdot N} \cdot \frac{R}{\lambda''(5) \cdot I'(3,5)} \left(\frac{M}{\mu N} \right)^{1/2}.$$

Wir erhalten damit für Maxwelldurchmesser allgemein:

$$(17b) \quad \sigma_m = 6,054 \cdot 10^{-11} \cdot \sqrt{M} / \sqrt{\frac{\eta}{\sqrt{T_s}}}.$$

Wenn wir im folgenden alle Molekeln wie Kugeln ohne innere Abweichung von sphärischer Symmetrie (also ohne innere Energie, den üblichen Modellen nach) behandeln, so bleiben wir damit auf dem auch sonst üblichen Weg, den man hier geht, weil man z. B. noch keinen besseren Modellweg hat.

2. T^n -Querschnitte (Chapmanmolekeln)

So wollen wir diejenigen nennen, die man bei Ungültigkeit von $s = 5$, also nach unserer Feststellung fern der kritischen Temperatur nach Gl. (6) und mit

$$(18) \quad \left\{ \begin{aligned} A_s &= \frac{5 \cdot \sqrt{\pi}}{2^{3-4/(s-1)} \cdot N} \cdot \frac{M}{\lambda''(s) \cdot \Gamma\left(4 - \frac{2}{s-1}\right)} \cdot \\ &\cdot \left(\frac{(s-1)M}{4\mu N}\right)^{2/(s-1)} \cdot \left(\frac{R}{M}\right)^{\frac{1}{2} + \frac{2}{s-1}} \end{aligned} \right.$$

nach

$$(19) \quad \left[\frac{\mu \cdot N}{RT(s-1)} \right]^{1/(s-1)} = \sigma_{nT}$$

erhält zuzüglich der kleinen, von S. Chapman¹⁾ in seiner zweiten Arbeit berechneten, höchstens ein paar Promille ausmachenden Korrekturfaktoren:

$s = 5$	9	15	25
Faktor 1,000	1,002	1,003,	1,005 ₈

Bei zweckmäßiger Zusammenfassung der für alle Stoffe gleichen, der für gegebenen Stoff gleichen und der auch für ihn von Temperatur zu Temperatur verschiedenen Glieder wird also:

$$(20) \quad \sigma_{nT} = \sqrt{\frac{5 \cdot \sqrt{R\pi}}{8}} \cdot \frac{\sqrt{\frac{T_k}{n_k} \cdot \sqrt{m}}}{\sqrt{\lambda''(s) \cdot \Gamma\left(4 - \frac{2}{s-1}\right) \cdot T^{1/(s-1)}}}.$$

Der erste allgemein gleiche Zahlenfaktor ist $1,0051 \cdot 10^3$. Soweit wir die Grenzexponenten und damit auch die Grenz- s [nach (9)] kennen, könnten wir mit unseren früheren Gleichungen auch die Temperaturen finden, wo sie praktisch erreicht sind und aus (20) für diese Temperaturen die σ_n berechnen und selbstverständlich wegen der Symmetrie zu T_k auch entsprechendes für tiefe T durchführen und so zu bisher gastheoretisch unzugänglich gewesenem σ_n daselbst gelangen.

1) S. Chapman, Phil. Trans. Roy. Soc. A. **216**. S. 279—348. 1915.

Es ist jedoch die Funktion $\lambda''(s)$ einstweilen für $s > 5$ noch nicht berechnet worden.

Darauf, daß unsere Chapmandurchmesser voraussichtlich *theoretisch* abzulehnen sind in Gebieten erheblich variabler Exponenten n , besteht zwar einstweilen kein unmittelbarer Hinweis aus der Erfahrung; aber es muß daran erinnert werden, daß wir *allgemein* den ganz speziellen Fall allein

$$(21) \quad a = a_k$$

gesetzt haben, was nur für das Maxwellgebiet am nächsten liegt, für ein Gebiet mit T stark variabler n aber an sich willkürlich wäre.

3. Sutherland-Reinganum-Querschnitte

Aus unserer Definition

$$(22) \quad \frac{d \ln \eta}{d \ln T} = m$$

und der einfachen Sutherlandgleichung, worin wir aber mit Reinganum das C als temperaturabhängig behandeln, erhalten wir allgemein:

$$(23) \quad C = T \cdot \frac{m - \frac{1}{2}}{\frac{3}{2} - m} + \frac{dC}{dT} \cdot \frac{T}{\frac{3}{2} - m}.$$

Da Integration dieser Gleichung zu sehr umständlichen Ausdrücken führt, sucht man C besser auf folgende Art:

Man gleicht die η - T -Kurve nicht selbst aus, sondern die aus ihr ermittelten T -Exponenten, die man gegen T aufgetragen hatte. Damit berechnet man für das betreffende T -Bereich einige je um $1-5^\circ$ auseinanderliegende η und aus diesen wieder, je unter Annahme temperaturunabhängiger Sutherlandkonstanten, die letzteren selbst. In den kleinen Bereichen erhält man so die genauesten Werte für sie, die natürlich mit T systematischen Gang haben. Man wählt dann für die gewünschte Temperatur ihre zugehörige Sutherlandkonstante C aus und erhält damit nach:

$$(24a) \quad \sigma_{\infty} = 2 \cdot \sqrt{\frac{5 \cdot R^{1/2}}{64 \cdot \sqrt{\pi} \cdot A}} \cdot \left(\sqrt{M} / \sqrt{\frac{\eta}{VT}} \right) \cdot \sqrt{\frac{1}{1 + C/T}}$$

jenen jetzt revisionsbedürftigen Molekeldurchmesser, den man bisher für $T = \infty$ zu berechnen pflegte. Unrichtig ist mindestens seine bisherige Deutung deshalb und insoweit als die Annahme C/T konvergiere gegen Null und der Grenzexponent

über T sei ausnahmslos gleich $1/3$, in sie eingeht. Bei Weglassung der letzten Wurzel aus (24) geht diese Gleichung in den Ausdruck über:

$$\sigma_{s,T} = 5,150 \cdot 10^{-11} \left(\sqrt[3]{M} / \sqrt{\frac{\eta}{VT}} \right).$$

Er unterscheidet sich bloß durch den anderen Zahlenfaktor von Gl. (17) und definiert jenen Durchmesser, in dessen Veränderlichkeit mit T man *alle* Abweichungen der T -Funktion von η von $T^{1/3}$ hineingerechnet hat. (24a) fußt auf der bisher allgemein üblichen Annahme, daß $\lim_{T=\infty} C/T = 0$ sei.

Sie muß jetzt verlassen werden. Zwar wird man noch immer in hinreichend engen Temperaturbereichen $T_2 - T_1$ das C berechnen nach:

$$(24b) \quad \frac{T_1 \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1/3 - n} - T_2}{1 - \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1/3 - n}} = C,$$

aber man hat jetzt für seinen Temperaturgang die Bestimmungsgleichung:

$$(24c) \quad \frac{T^{1/3 - n}}{T + C} = k_b = \text{const},$$

unabhängig von T , so daß sogar im „Grenzgebiet“, wo der Exponent $n = n_g$ geworden ist (das liegt aber bei He erst etwa bei $T = 10^{300}$), das C/T keineswegs konstant ist, sondern der Gleichung

$$(24d) \quad \lim_{n=n_g} C/T = \frac{T^{1/3 - n_g}}{k_b} - 1$$

gehört. Dabei bleibt $|C|$, dessen Vorzeichen auch negativ werden kann, in der Größenordnung der betreffenden Temperatur.

Man sieht daraus, wie maßgebend es für die Auffindung unserer T -Funktion der η gewesen ist, daß wir uns nicht einfach nach der T -Potenz in η fragten, sondern nach dem bilogarithmischen T -Koeffizienten, also nach $d \ln \eta / d \ln T$. Ohne diese Frage und den anschließenden Nachweis, daß $m_g = n_g$ ist, wäre uns n_g voraussichtlich ganz unbekannt geblieben.

Jetzt wird *allgemein*, auch im „Grenzgebiet“, der Molekeldurchmesser bei T (im Sutherlandschen Sinn) gegeben durch Gl. (25a), worin $k_{s,T}$ gleich dem gesamten stoff- und temperatur-

unabhängigen Faktor in dem nach Sutherland formulierten η ist, nämlich:

$$(24f) \quad k_{sr} = (2,575 \cdot 10^{-11})^2 = 6,63 \cdot 10^{-22}.$$

Diese Gl. (25a) und (24f) zusammen mit Gl. (24c, d) haben eine sehr folgenreiche Bedeutung: sie schließen die Existenz eines Durchmessergrenzwertes σ_∞ aus. Denn C/T wird für noch so hohes T niemals konstant nach (24d), außer für $n_g = 1/2$, also für einen Fall, den wahrscheinlich Materie nur asymptotisch für unendlich großes Molekulargewicht erreicht, also streng niemals. Selbst für diesen Fall wäre C/T nicht Null, sondern $1/k_b - 1$:

$$(24g) \quad \lim_{T \rightarrow 0} (\lim_{M \rightarrow \infty} C/T) = \frac{1 - k_b}{k_b} = \text{const.}$$

Es nimmt also der Molekeldurchmesser unbegrenzt ab mit wachsendem T , indem die Bahnen steifer und (weit weniger einflußreich) die Einbeulungen tiefer werden.

Es bietet aber doch bedeutende Vorteile, einen temperaturunabhängigen Durchmesser angeben zu können. Dafür empfiehlt sich offenbar:

$$(24h) \quad S_{sr} = 2 \sqrt{\frac{k_{sr} k_b \sqrt{M}}{a_k}}.$$

Man könnte diese Größe die *Durchmesserkonstante* nennen. Damit bekommt man für andere Temperaturen:

$$(25b) \quad \sigma_{srT} = S_{sr} \cdot \sqrt{\frac{T^{1/2-n}}{k_b}}$$

identisch mit (25a).

C. Die physikalische Bedeutung der absoluten Durchmesser

Voraussichtlich bei Maxwellmolekeln und wohl auch bei (vgl. aber S. 208) Chapmanmolekeln sind die Zahlen für hinreichend sphärische Molekeln auch hinreichend modelltreu (z. B. wohl für Edelgase). Auch da geht die Annahme (22) ein. Deshalb ist wohl der Vorschlag angemessen, durch Konvention sich auf folgende Geltungen zu einigen:

1. Als Absolutbeträge von Molekeldurchmessern sollen die gelten, die auf Annahme (21) gestützt sind.

2. Sie sollen durch Indizes kenntlich sein:

k für T_k ,

n_T bzw. n_∞ oder n_0 für andere Temperaturen.

Da eine Durchrechnung nichtsphärischer Modelle hoffnungslos erscheint, eine von Modellen anderer Abstandsfunktion als r^{-6} aber unnötig ist, so empfiehlt sich wohl bei allen Gasen so zu rechnen, als ob sie sphärisch wären. Solange die Gase isotrop sind (Fehlen äußerer Felder), kommt einer solchen Rechnung auch immerhin ein gewisser Sinn zu. Eine Orientierung vor dem Stoß infolge gegenseitiger Kraftwirkung pflegt man ja auch nicht anzunehmen.

Im übrigen interessieren die absoluten Durchmesser als solche nicht viel; denn die Stelle, wo ihnen zufolge die Molekel „anfängt“, ist ja auf einige 20—50 v. H. je nach dem gewählten Modell verschieden.

D. Relative Molekeldurchmesser

Dagegen konzentriert sich das Interesse auf die relativen Durchmesser. Unsere Bearbeitung der absoluten Durchmesser hatte fast nur den Zweck, ihre Vergleichbarkeitsbedingungen festzustellen, um den Sinn der Verhältnisswerte klar zu erkennen.

Vergleichbarkeit verschiedener Molekelarten ist im Hinblick auf hinreichende Modelltreue zu prüfen. D. h. die Molekeln, die man vergleichen will, müssen möglichst gleich hohe Annäherung an elastische Kugeln aufweisen. Das Urteil hierüber wird beeinflußt sein dadurch, welche anderen Modellvorstellungen für Molekeln gerade herrschend sind; so galt bekanntlich H_2 und manches andere zweiatomige Molekel vor der Wellenmechanik als nicht sphärisch, während H_2 und manche ähnliche Molekel heute als kugelig gilt.

Nach dem Grad der Vergleichbarkeit haben wir:

I. Vergleichung voraussichtlich gut sphärischer Molekeln bei T_k , bei $T = 0$ oder ∞ , bei je gleichen T .

II. Vergleichung nichtsphärischer Molekeln ebenso unter sich oder mit den vorigen, und endlich

III. Vergleichung nichtsphärischer Molekeln unter sich oder mit anderen bei verschiedenen T .

Zu I geben wohl die Edelgase die besten Beispiele, wovon einstweilen allerdings die Zahlen für He, Ne, Ar streng vergleichbar sind. Man findet, daß der Abstand des σ_m von He zu Ne sehr genau $\frac{1}{4}$ des Abstandes von Ne zu Ar ist. Nimmt man dies als streng an, so kann man dies Viertel mit 0,213 ÅE ansetzen, gemittelt, und findet dann innerhalb der Fehler die Abstände Ar—Kr und Kr—X gleich dem doppelten davon. So ergibt sich die kleine Tabelle:

Gas	gefunden	berechnet	gef.-ber. ‰	Faktor
He	0,214	0,213	+ 0,3	- 1
Ne	,850	,852	- 0,5	+ 4
Ar	,443	,426	+ 4,0	+ 2
Kr	,409	,426	- 4,0	+ 2
X				

Die Differenzen gef.-ber. beziehen sich natürlich auf die Beträge der σ_m selbst, und liegen daher längst in der Fehlergrenze.

Die lineare Durchmesserstufung ist erstaunlich scharf und richtet sich ersichtlich außer nach den Atomnummern, Quantenzahlen oder Atomgewichten noch nach Packungseffekten, Symmetriecharakteren, die bei Ne den Höchstwert haben. Setzt man übrigens die Zahlwerte der dielektrischen Kohäsion hinzu, so sind sie (Luft = 100) für He, Ne, Ar 5, 4, 9, zeigen also - 1 und + 5 Änderung, fast wie die s_m . Es wäre von Interesse, sie auch für Kr und X zu kennen. Man möchte etwa 12 und 15 erwarten, also die Differenzen etwa 3.

Die Edelgasähnlichkeit der Hydride XH zeigt sich darin, daß die σ , von H_2 bis HJ, durchweg etwas höher sind als die der zugehörigen Edelgase. Der Kr-wert ist sicher etwas zu hoch, der von HBr etwas zu nieder gemessen, und letzteres scheint auch für X und HJ wahrscheinlich.

Wie stark die innere Natur und nicht die Masse über σ_m entscheidet, dafür bieten N_2 und O_2 ein Beispiel. Der Durchmesser von N_2 ist größer, noch größer der von CO, und fast gleich sind NO und O_2 . Bei den beiden letzteren ist allerdings sphärisches Feld sicher nicht vorhanden. Ähnliche Bedenken bestehen gegenüber der zunächst verblüffenden Tatsache, daß man für H_2O einen kleineren Durchmesser findet, als für H_2 . Einerseits wird man dabei zwar an den großen Temperaturabstand denken; aber dieser soll ja, weil wir übereinstimmende Zustände haben, gewissermaßen bedeutungslos sein. Andererseits jedoch, und dies ist wohl berechtigt, hat H_2 eine Kugelform, während H_2O ein deformierter gewinkelter Dipol ist. Schließlich spielt gerade H_2O mit seiner starken Assoziation eine solche Ausnahmestelle, daß man sie — gerade für vergleichbare Bedingungen, also für T_k — auch an σ_m auffallend wahrnehmen muß.

Tabelle
Molekeldurchmesser, Molekelvolumen b , kritische Drucke p_k , berechnet aus Gasreibungskonstanten η

Gas	T_k	$\eta_k \cdot 10^7$	Durchmesser ($\cdot 10^8$) ber. nach		$b_{\eta} \cdot 10^5$	$b_v L \cdot 10^6$	V	$p_k \eta$	p_k gem.
			Maxwell T_k	Sutherland 20° C	$T = \infty$	bisher			
He	5,19	97,1	6,374	2,058	1,956	1,89	1051	2,571	2,26
H ₂	33,18	153	6,821	2,708	2,472	2,36	1186	13,52	12,80
Ne	44,74	705	6,045	2,558	2,348	—	762	25,60	26,86?
N ₂	125,96	835	7,844	3,702	3,182	3,10	1722	33,44	33,49
CO	134,4	878	7,869	3,700	3,184	—	2662	36,66	34,60
A	150,65	1209	7,351	3,590	2,922	2,84	2339	46,75	48,00
O ₂	154,27	1154	7,258	3,528	2,986	2,93	2165	50,87	49,71
NO	180,2	1208	7,250	3,623	3,006	—	2164	60,47	64,6
CH ₄	190,24	726	8,463	4,070	3,334	—	1909	45,69	45,60
Kr	210,6	1780	8,032	4,072	—	3,12	2915	52,45	54,27
C ₂ H ₂	282,6	962	8,932	4,884	3,600	—	4056	50,59	50,65
X	289,7	2249	8,661	4,746	—	3,47	3657	57,50	58,2
CO ₂	304,1	1510	8,157	4,518	3,326	3,27	3056	72,23	72,9
C ₂ H ₆	305,2	935	9,407	5,240	3,730	—	4724	46,89	48,9
C ₂ H ₄	308,6	1073	8,500	4,744	—	—	3478	64,41	61,65
N ₂ O	311,9	1536	8,088	4,526	3,216	—	3036	74,59	71,65
HCl	324,5	1581	7,716	4,364	3,004	—	2601	90,57	81,7
HBr	364,1	2305	7,981	4,682	—	—	2929	90,23	84,4
C ₂ H ₆	364,1	1045	9,305	5,904	—	—	5872	45,02	—
C ₃ H ₈	370,6	990	10,57	6,140	3,943	—	6683	40,25	40
Trim.	373	1113	9,071	5,776	—	—	5439	49,79	—
COS	378	1572	9,105	5,334	—	—	4276	64,18	65,1
(CH ₃) ₂ O	400,2	1255	9,672	—	—	—	5127	56,66	53
Allylen.	—	—	10,06	5,728	—	—	—	—	—
NH ₃	406	1380	7,219	4,358	—	—	2597	136,95	112,3!
Butan	—	—	11,38	6,806	—	—	—	—	—
CH ₃ Cl	416,17	1512	9,106	5,476	—	—	4278	70,63	66,80?
CH ₃ Br	417,1	1830	9,305	5,565	—	—	2891	71,52	—
α -B'en	418,5	1087	11,04	6,654	—	—	7082	30,54	—
i-B'en	—	—	10,83	—	—	—	—	—	—
HJ	423,8	2640	8,734	5,212	—	—	3788	81,23	—
n-C ₄ H ₁₀	426,3	1078	11,236	6,810	—	—	5176	15,53	—
β -B'en	430	1100	11,05	6,724	—	—	7700	38,50	—

E. Die Berechnung des kritischen Drucks aus der kritischen Temperatur und der idealen Gasreibung

Bekanntlich definiert man (vgl. van Laar, Zustandsgleichung S. 21):

$$(26) \quad b_k = \frac{RT_k}{8p_k},$$

was in Hrn. van Laars ausgezeichnetem Buch tabelliert ist.

Es zeigt sich aus unserer vorstehenden Tabelle, daß unsere nach Gl. (15) berechneten $b_{k\eta}$ den b_k vortrefflich parallel gehen. In der Tabelle sind die Werte v der Proportionalitätskonstante aufgeführt; wir möchten glauben, daß die Schwankungen in die Fehler fallen. Deshalb halten wir für versuchenswert, aus

$$(27) \quad p_k = \frac{RT_k}{8 \cdot b_{k\eta}} \cdot 15,86$$

die kritischen Drucke zu berechnen. Das ist gleichfalls in der Tafel geschehen, deren Berechnung ich größtenteils der Freundlichkeit von Hrn. Dr. Heberling verdanke.

Modellmäßig am besten definiert sind u. E. die Maxwelldurchmesser für die kritischen Temperaturen. Berechnung nach dem alten Sutherlandansatz liefert, wie Vergleich von (17) und (25a) lehrt, diesen genau proportionale Zahlen, kleiner um den Faktor 0,8506; deshalb sind sie nicht tabelliert. Der Unterschied des Faktors liegt in dem der Modelle. Wir betrachten die alte Sutherlandberechnung als einen Näherungsweg zu den heute noch nicht zugänglichen Chapmandurchmessern (für $s \neq 5$) und haben deshalb die Zahlen für 20° hergesetzt. Die für $T = \infty$ aus gleichem Grund, jedoch nur soweit, als man über breitere Unterlagen für die Sutherland-C verfügt.

Nur die Maxwelldurchmesser haben wir zu weiteren Rechnungen benutzt.

Über $b_{k\eta}$ und den „Übersetzungsfaktor“ V , worin sich kein sicherer Gang erkennen läßt, ist schon gesprochen. Bemerkenswert scheint endlich die gangfreie, wenn auch vielerorts mangelhafte Übereinstimmung der kritischen Drucke; denn sie sind, abgesehen von der Benützung der kritischen Temperatur und des konstanten Faktors V aus Daten erhalten, die nur vom (idealen) Gas stammen; daß die η auf Idealität noch nicht hinreichend korrigiert werden können, bedingt gewiß einen Teil der Unstimmigkeiten. Bei stark assoziierten Stoffen (H_2O , Essigsäure, NH_3) darf man nichts richtiges mehr erwarten,

weil hier die Voraussetzungen für das Gas nicht mehr zutreffen. Man hätte da u. a. in Gl. (15) größere M einzusetzen.

Den Herren Dr. Robert Heberling und Dr. Herbert Blum danke ich für mannigfache Unterstützung bei den Berechnungen vorliegender Arbeit.

Die zugrunde liegenden eigenen Messungen sind durch die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, durch die Gesellschaft für Linde's Eismaschinen, durch die I. G. Farbenindustrie A. G. und durch die Gesellschaft der Freunde der Universität Heidelberg gefördert und größtenteils erst ermöglicht worden. Ihnen allen gebührt unser Dank.

Zusammenfassung

1. Eine Kritik der bisherigen Berechnung von Molekeldurchmessern aus der Gasreibungskonstante und ihrer Vergleichung mit solchen aus der Zustandsgleichung wird gegeben, Maxwells, Chapmans und Sutherlands Modell behandelt.

2. Alle Gase verhalten sich bei der kritischen Temperatur mindestens hinsichtlich des T -Koeffizienten (vielleicht auch des Zahlwerts) von η wie Maxwellmolekeln; ihre Durchmesser daselbst werden Maxwelldurchmesser, T_k selbst der Maxwellpunkt der Gasreibung genannt, die Maxwelldurchmesser für vermessene Gase berechnet (Ne am kleinsten).

3. Die dritten Potenzen der Maxwelldurchmesser gehen den von der Waals - van Laarschen b_k so allgemein und gut proportional, daß man aus ihnen diese Größen mittels einer universellen Proportionalitätskonstanten (15,86) ebenso berechnen kann, wie die kritischen Drucke.

4. Die (nach altem Ausdruck berechneten) Sutherlanddurchmesser für T_k sind im Verhältnis 0,85 kleiner als die Maxwelldurchmesser, aber nicht mehr folgerichtig, sofern man der Tatsache Rechnung tragen will, daß der obere Grenzwert η_g von n in $\eta = a_k \cdot T^n$ nicht $1/2$, sondern größer ist. Daher ein Durchmesser σ_∞ bei $T = \infty$, womit man bisher stets gearbeitet hat und bei den Zustandsänderungen noch arbeitet, aus η -Messungen nicht mehr definiert werden kann, so lange man alle Abweichungen des n von $1/2$ in den Durchmesser rechnet.

5. Die Maxwelldurchmesserstufung bei den Edelgasen zeigt erstaunlich scharfe lineare Ganzzahligkeiten.

6. Mit dem allgemeinen Maxwellmodell $\eta = a \cdot T^n$, das S. Chapman durchgerechnete, Durchmesser zu berechnen, kann

erst geschehen, wenn die Berechnung der schon von Maxwell angegebenen Funktion $\lambda''(s)$ auch für $s \neq 5$ erledigt ist. Daher muß man sich für Temperaturen außerhalb der kritischen bis dahin mit den alten, nicht folgerichtigen Sutherlanddurchmessern behelfen, deren Wert σ_∞ für $T = \infty$ (vgl. S. 211) Durchmesserkonstante genannt wird.

7. Durch den Nachweis, daß Temperaturgang und Zahlwertverhältnis der Maxwelldurchmesser bei verschiedensten Stoffen dem Maxwellschen Kraftgesetz für T_k entspricht, wird wahrscheinlich gemacht, daß das *Wesen der kritischen Temperatur* als eines physikalisch ausgezeichneten Temperaturpunktes eben darin liege, daß hier und nur hier, hier aber auch allgemein und bei allen Aggregatzuständen die Molekeln sich als Maxwellsche verhalten.

Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität, 4. August 1932.

(Eingegangen 7. August 1932)

des
enth
den
der
der f
einig
Zu,
Arb
für
einig
stan
- 1
beit
Resu
legie
weis
hier
Leg

wen
und
für
Men
eine
0,00

Elektrische Eigenschaften verdünnter Mischkristallegierungen

III. Widerstand von Kupfer- und Goldlegierungen. Gesetzmäßigkeiten der Widerstandserhöhungen

Von J. O. Linde

(Mit 18 Figuren)

1. Einleitung

Die hier folgende dritte Mitteilung über meine Messungen des elektrischen Widerstandes von verdünnten Mischkristallen enthält die Resultate von den Legierungen des Kupfers mit den meisten Metallen der drei großen Perioden des Systems der Elemente, die in Kupfer löslich sind, und zur Ergänzung der früheren Untersuchungen der Goldlegierungen, die Messungen einiger Legierungen des Goldes mit den Elementen Ti, Cr, Mn, Zn, Ga, Ge, Cd und Hg. Es sind wie in meinen früheren Arbeiten¹⁾ die atomaren Widerstandserhöhungen bei $+18^{\circ}\text{C}$ für die angegebenen Kombinationen ermittelt worden und in einigen Fällen auch die Temperaturabhängigkeit der Widerstandserhöhungen durch Messungen im Temperaturgebiet $+20$ bis -190°C bestimmt worden. Ich gebe am Schluß dieser Arbeit auch eine zusammenfassende Diskussion der gesammelten Resultate von den Messungen an Gold-, Silber- und Kupferlegierungen. Betreffend die experimentellen Anordnungen verweise ich auf meine früheren Veröffentlichungen¹⁾, und gebe hier außer einigen Ergänzungen betreffend die Herstellung der Legierungen nur die neuen Meßresultate wieder.

2. Ausgangsmaterialien und Herstellung der Legierungen

Für die Legierungen kamen zwei Kupfersorten zur Verwendung, nämlich Kupfer „Kahlbaum“, elektrolytisch dargestellt, und spektroskopisch reines Kupfer von Hilger, London. Nur für die letztgenannte Kupfersorte bin ich in der Lage die Mengen seiner wichtigsten Verunreinigungen anzugeben. Gemäß einem Analysenschein von der Firma waren diese 0,0041 % Fe, 0,0004 % Ni, 0,0005 % Sn, 0,0004 % Pb, 0,0005 % Ca,

1) J. O. Linde, Ann. d. Phys. [5] **10**. S. 52. 1931; [5] **14**. S. 353. 1932.

0,0001 % Mg und 0,030 % O. Von diesen Verunreinigungen dürfte nur der Sauerstoff für die Reproduzierbarkeit der Messungen eine Gefahr mit sich führen können. Es wird weiter unten (Kap. 3a) diskutiert, wie der Sauerstoff wahrscheinlich auf den Widerstand des reinen Kupfers einwirkt, und inwieweit diese Fehlerquelle bei der Bestimmung der Widerstandserhöhungen der Mischkristalle eliminiert werden konnte. Die übrigen reinen Metalle, die für die hier untersuchten Legierungen zur Verwendung gekommen sind, sind alle mit Ausnahme von Ti, schon früher betreffend ihren Ursprung beschrieben worden.¹⁾ Reines, duktiles Titan wurde in freundlichster Weise von dem Hrn. Dr. W. Kroll, Luxemburg, zur Verfügung gestellt. Die Legierungen sind entweder in gereinigter Wasserstoffatmosphäre oder in evakuierten luftdicht zugeschmolzenen Quarzröhrchen geschmolzen worden. Bei den Legierungen mit Mn und Cr wurde Graphit statt Quarz als Tiegelmaterial verwendet, wobei die Schmelzung in Wasserstoffatmosphäre geschah.

3. Meßresultate für die Kupferlegierungen

a) Der Widerstand des reinen Kupfers

Proben der beiden Kupfersorten wurden gemessen nach verschiedenen Glühbehandlungen der ursprünglich hartgezogenen Drähte unter Vakuum. Dabei wurden für Glühtemperaturen oberhalb etwa 600° C unerwartet große Widerstandserhöhungen beobachtet, die wahrscheinlich durch den Sauerstoffgehalt des Kupfers verursacht waren. Parallel damit war eine beträchtliche Vergrößerung der Drahtdurchmesser zu konstatieren. Es ergab sich auch ganz unerwartet, daß eine Probe, die nach der Ausziehung erst bei etwa 400° C und dann bei 500, 600 und 800° C geglüht wurde, nach der letzten Glühung einen ganz anderen Widerstand aufwies als eine Probe von demselben Kupferstück, die nach Ausziehen direkt (4 Stunden) bei 800° C geglüht wurde. Während die letztgenannte Behandlungsweise die etwa normal zu erwartende Widerstandsänderung des Kupfers mit sich führte, gab das erstgenannte Verfahren als Endresultat einen ganz anormal hohen Wert des spezifischen Widerstandes von Kupfer. Es geht dies aus der Tab. 1 hervor. Inwieweit die Verwendung von längeren oder kürzeren Glühzeiten diese Resultate wesentlich verändern kann, ist leider noch nicht untersucht worden. Da es wohl als sicher

1) J. O. Linde, a. a. O. I u. II.

Spezifis
von de

Glüh

400

angen
reinig
lich v
Anom
T

reiner
Probe
taten
der V
stoffv
daher
Probe
licher
tunge
neuer
hart
Aufg
in K
wicht
hier
oberl
Tabe
hart
klein
wird
des
erhö
bedi

Tabelle 1

Spezifischer elektrischer Widerstand von reinem Kupfer in Abhängigkeit von der Glühtemperatur der Drähte. (I Cu Hilger, II Cu Kahlbaum)

Glühtemperatur ° C	$\varrho_{18} \cdot 10^6$ Ohm · cm		Nächst vorausgegangene Behandlung
	I	II	
300	1,692	1,726	Hartgezogen
400	1,682	1,705	Bei 300° C gegläht
500	1,694	1,712	" 400° C "
640	1,81	1,748	" 500° C "
800	1,84	1,79	" 640° C "
800	1,72	1,72—1,74	Hartgezogen
400—500	1,677	1,712	
900	1,78	1,78	Bei 400° C gegläht

angenommen werden kann, daß keine der anderen Verunreinigungen des Hilgerkupfers für diese Wirkung verantwortlich werden kann, scheint es sehr wahrscheinlich, daß die Anomalien von dem Sauerstoffgehalt des Kupfers bedingt sind.

Takahasi¹⁾, der den elektrischen Widerstand von einigen reinen Metallen nach verschiedenen Glühbehandlungen der Proben recht ausführlich studiert hat, schließt aus den Resultaten seiner Messungen, daß die geringe Reproduzierbarkeit der Widerstandswerte für Kupfer von vorhandenen Wasserstoffverunreinigungen des Metalles bedingt war und glaubt daher nicht an eine wichtige Rolle des Sauerstoffs bei seinen Proben. Möglicherweise haben diese beiden Gase einen ähnlichen Einfluß auf dem Widerstand des Kupfers. Beobachtungen über den Widerstand von reinem Kupfer sind in neuerer Zeit auch von Elsner und Siebe²⁾ und von Burckhart und Sachs³⁾ gemacht worden. Für die hier gestellte Aufgabe, die Berechnung der atomaren Widerstandserhöhungen in Kupfermischkristallen, ist vor allem das Ergebnis der Tab. 1 wichtig, daß die Komplikationen in dem Widerstand der beiden hier verwendeten Kupfersorten erst bei Glühtemperaturen oberhalb etwa 600° C einsetzen, und weiter die aus derselben Tabelle hervorgehende Tatsache, daß einmaliges Glühen der hartgezogenen Drähte auch oberhalb dieser Temperatur nur kleinere Widerstandserhöhungen des Kupfers bewirkt. Es wird dadurch möglich, plausible Werte für den Widerstand des reinen Kupfers für die Berechnung der Widerstandserhöhungen der Mischkristalle unter den gegebenen Glühungsbedingungen festzustellen. (Vgl. hierüber Kap. 3c unten.)

1) K. Takahasi, Sc. Reports Tôhoku Univ. 19. S. 265. 1930.

2) G. Elsner u. P. Siebe, Ztschr. f. Metallkunde 22. S. 397. 1930.

3) A. Burckhart u. G. Sachs, Metallwirtschaft 11. S. 239. 1932.

Tabelle 2

Spezifischer elektrischer Widerstand in Ohm-cm der Kupferlegierungen als Funktion der Temperatur zwischen + 20 und - 190° C. (Diese Legierungen sind alle aus Kupfer „Kahlbaum“ hergestellt)

Cu rein „Kahlbaum“				1,12 Atom-% Ni				2,16 Atom-% Ni				3,32 Atom-% Ni				0,61 Atom-% Fe				0,87 Atom-% Fe			
geglüht bei 400° C				geglüht bei 800° C				geglüht bei 800° C				geglüht bei 800° C				geglüht bei 950° C				geglüht bei 950° C			
t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$
+ 23,3	1,729	+ 22,5	3,124	+ 22,3	4,367	+ 22,3	5,670	+ 16,6	5,363	+ 21,1	6,558												
± 0	1,598	± 0	2,961	± 0	4,203	± 0	5,496	± 0	5,243	± 0	6,434												
- 24,1	1,425	- 40,1	2,680	- 40,5	3,913	- 41,0	5,192	- 47,6	4,952	-	6,299												
81,0	1,325	55,5	2,585	55,5	3,812	55,5	5,084	66,4	4,826	36,4	6,202												
120,9	1,046	80,0	2,408	79,7	3,638	79,4	4,921	103,9	4,589	50,6	6,096												
120,9	0,769	105,8	2,240	105,7	3,460	103,5	4,727	123,6	4,462	80,6	5,910												
142,6	0,631	162,2	1,825	162,0	3,041	161,8	4,280	148,5	4,311	114,5	5,691												
158,8	0,505	177,7	1,714	177,5	2,918	177,2	4,166	168,8	4,178	138,2	5,551												
172,0	0,408	183,0	1,675	183,0	2,870	183,0	4,101	180,7	4,116	160,9	5,414												
183,0	0,322							183,1	4,085	181,8	5,281												

1,20 Atom-% Mn				3,09 Atom-% Mn				1,01 Atom-% As				1,03 Atom-% In				0,89 Atom-% Sn				0,403 Atom-% Sb			
gegl. bei 800° C				gegl. bei 950° C				gegl. bei 400° C				gegl. bei 800° C				gegl. bei 750° C				gegl. bei 800° C			
t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$	t° C	$\varrho \cdot 10^8$
+ 22,3	5,223	+ 22,3	10,52	+ 16,6	8,567	+ 22,4	2,807	+ 22,4	8,439	+ 22,4	2,807	+ 21,8	3,928	+ 21,2	7,709								
± 0	5,082	± 0	10,43	± 0	8,439	± 0	2,647	± 0	8,155	± 0	2,647	± 0	3,772	± 0	7,562								
- 55,5	4,781	- 41,8	10,26	- 42,1	8,155	- 42,1	2,430	- 30,0	8,124	- 30,0	2,262	- 30,0	3,891	- 22,7	7,389								
79,0	4,656	78,7	10,11	65,5	7,991	80,9	2,094	55,2	8,124	55,2	2,262	50,1	3,576	29,8	7,347								
105,3	4,510	105,2	10,00	103,2	7,712	101,4	1,943	102,7	7,566	102,7	1,943	102,7	3,433	49,9	7,202								
122,1	4,421	121,9	9,942	122,6	7,566	120,6	1,815	120,9	7,392	120,9	1,815	120,9	3,258	70,8	7,051								
142,9	4,305	142,7	9,849	147,8	7,392	142,2	1,642	142,5	7,238	142,5	1,642	142,5	2,972	95,7	6,874								
161,6	4,196	161,4	9,770	167,8	7,238	161,2	1,518	161,6	7,145	161,6	1,518	161,6	2,790	120,5	6,704								
177,0	4,105	176,7	9,689	179,8	7,145	177,0	1,363	177,0	7,145	177,0	1,363	177,0	2,652	143,2	6,527								
183,0	4,069	183,0	9,636	183,0	7,145	183,0	1,363	183,0	7,145	183,0	1,363	183,0	2,530	158,4	6,382								

b) Die Temperaturabhängigkeit der Widerstände

Die Resultate der Messungen der Widerstände im Temperaturgebiet von + 20 bis - 190° C, sind in Tab. 2 zusammengestellt und in Fig. 1 graphisch gezeichnet worden. Es ist

daraus zu sehen, daß die Kupferlegierungen recht große Analogien mit den Goldlegierungen betreffend die Temperaturabhängigkeit ihrer Widerstände aufweisen. So ist z. B. unter Legierungen mit den *a*-Elementen in vielen Fällen eine Abnahme der Neigungskoeffizienten ($d\rho/dt$) der Widerstandtemperaturkurven, und für Legierungen mit den *b*-Elementen im allgemeinen eine

Vergrößerung dieses Koeffizienten gegenüber demjenigen des reinen Grundmetalls zu finden. Es sind jedoch auch wesentliche Unterschiede zwischen den Legierungen der beiden

Grundmetalle zu vermerken. So ist z. B. die Abnahme der Neigungskoeffizienten $d\rho/dt$ der Kurven mit der Konzentration des zugesetzten Metalles bei den CuMn-Legierungen beträchtlich größer als bei den AuMn-Legierungen. Noch größer ist der Unterschied bei den Legierungen mit Eisen. Bei den CuFe-Legierungen ist die Abnahme von $d\rho/dt$ noch für die

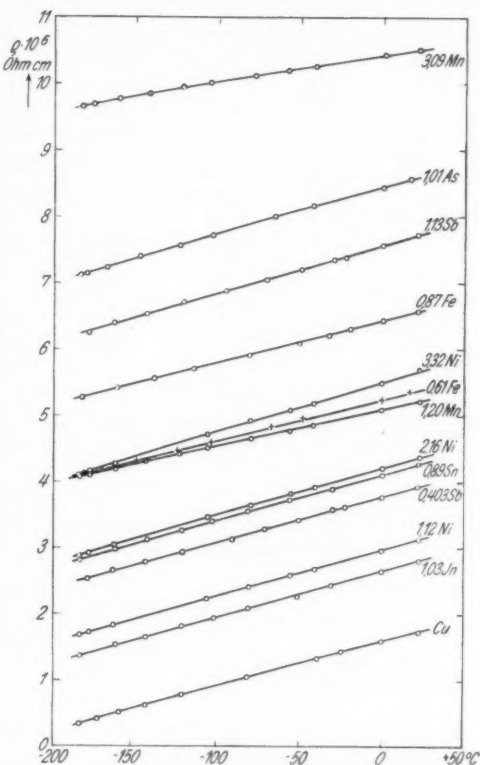


Fig. 1. Widerstandtemperaturkurven von Kupferlegierungen

niedrigsten untersuchten Temperaturen zu finden, und sie ist viel größer als bei den AuFe-Legierungen, wo die Abnahme erst bei höherer Temperatur einsetzt. Wie die atomaren Widerstandserhöhungen in den verschiedenen Kombinationen sich mit der Temperatur ändern, geht aus Tab. 3 hervor, die die für die Temperaturen $+18$, -100 und -180°C aus Fig. 1 interpolierten Werte des spezifischen Widerstandes enthält.

Tabelle 3

Interpolierte Werte von ϱ und $\Delta\varrho/c$ der gemessenen Kupferlegierungen in Mikroohm $\cdot\text{cm}$ für $+18$, -100 und -180°C

Legierung in Atom-%	$+18^{\circ}\text{C}$		-100°C		-180°C	
	ϱ	$\frac{\Delta\varrho}{c}$	ϱ	$\frac{\Delta\varrho}{c}$	ϱ	$\frac{\Delta\varrho}{c}$
Cu „Kahlbaum“	1,712	—	0,909	—	0,355	—
1,12 Ni	3,085	1,225	2,280	1,22	1,706	1,205
2,16 „	4,333	1,21	3,540	1,22	2,935	1,19
3,32 „	5,632	1,18	4,762	1,16	4,136	1,14
0,61 Fe	5,368	5,99	4,614	6,07	4,108	6,15
0,87 „	6,538	5,55	5,790	5,61	5,282	5,66
1,20 Mn	5,194	2,90	4,537	3,02	4,088	3,11
3,09 „	10,51	2,85	10,02	2,95	9,672	3,015
1,01 As	8,59	6,81	7,719	6,74	7,128	6,71
1,03 In	2,773	1,03	1,958	1,02	1,380	1,02
0,89 Sn	4,244	2,845	3,405	2,805	2,838	2,79
0,403 Sb	3,889	5,40	3,065	5,35	2,503	5,33
1,13 „	7,684	5,285	6,833	5,24	6,245	5,21

c) Die Abhängigkeit der Widerstandserhöhungen von dem Platz des Fremdmetalls im periodischen System

Die Widerstandswerte für $+18^{\circ}\text{C}$ von sämtlichen der untersuchten Cu-Legierungen (insgesamt 72) sind in Tab. 4 zusammengestellt und in den Figg. 2a—e graphisch gezeichnet worden. Die Legierungen sind in der Tabelle nach steigender Atomnummer der Beimengungen angeordnet und die Aufstellung der Tabelle ist auch im übrigen der entsprechenden im Bericht über die Silberlegierungen analog. So ist in der ersten Spalte der Tabelle unter Kupfer durch H (Hilger) bzw. K (Kahlbaum) der Ursprung des Kupfers für jede Legierung angegeben worden. Die in der Spalte 4 aufgeführten $\Delta\varrho$ -Werte bedeuten die Unterschiede der spezifischen Widerstände der Legierungen von dem entsprechenden Wert des reinen Kupfers. c be-

Tabelle 4

Spezifischer elektrischer Widerstand der Kupferlegierungen in Mikrohm-cm und berechnete atomare Widerstandserhöhung bei + 18° C

Kupfer	Legierung in Atom-%	ϱ_{18}	$\Delta \varrho$	$\frac{\Delta \varrho}{c}$	ζ
K	1,20 Mn	5,194	3,444	2,87	2,83
K	2,06 "	7,542	5,792	2,81	
K	3,09 "	10,51	8,77	2,84	
H	0,075 Fe	2,438	0,688	9,17	9,3
H	0,154 "	3,066	1,316	8,55	
K	0,17 "	3,190	1,440	8,47	
H	0,214 "	3,534	1,784	8,34	
K	0,26 "	3,794	2,044	7,86	
K	0,61 "	5,37	3,62	5,93	6,4
K	0,87 "	6,54	4,79	5,51	
H	0,091 Co	2,325	0,575	6,32	
H	0,203 "	2,995	1,245	6,13	
H	0,267 "	3,340	1,590	5,96	
K	0,55 "	4,86	3,11	5,66	1,25
K	0,89 "	6,50	4,75	5,34	
K	1,06 "	6,89	5,14	4,85	
K	1,12 Ni	3,085	1,37	1,22	
K	2,16 "	4,333	2,61	1,21	
K	3,32 "	5,632	3,91	1,18	0,335
H	4,57 "	6,949	5,23	1,14	
H	0,527 Zn	1,849	0,172	0,326	
H	0,818 "	1,929	0,252	0,308	
H	1,724 "	2,187	0,510	0,296	
H	0,845 Ga	2,830	1,153	1,36	1,40
H	1,785 "	3,980	2,303	1,29	
H	2,61 "	4,921	3,244	1,24	
H	1,01 Ge	5,375	3,698	3,66	3,75
H	2,01 "	8,837	7,160	3,56	
H	0,533 As	5,40	3,68	6,90	6,8
K	1,01 "	8,59	6,87	6,80	
H	1,13 "	9,44	7,72	6,83	
K	1,35 "	10,75	9,03	6,69	
H	1,88 "	14,27	12,55	6,68	
K	0,088 Rh	2,133	0,383	4,35	4,40
K	0,204 "	2,668	0,918	4,50	
H	0,342 "	3,236	1,486	4,35	
K	0,51 "	4,004	2,254	4,42	
H	1,00 Pd	2,569	0,892	0,89	0,89
K	2,05 "	3,492	1,772	0,86	
K	3,01 "	4,496	2,776	0,92	

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Kupfer	Legierung in Atom-%	ϱ_{18}	$\Delta \varrho$	$\frac{\Delta \varrho}{c}$	ζ
H	0,475 Ag	1,741	0,064	0,135	0,14
K	1,03 "	1,863	0,151	0,147	
H	1,35 "	1,849	0,172	0,127	
K	1,82 "	1,938	0,226	0,124	
K	3,19 "	2,086	0,374	0,117	
H	0,483 Cd	1,777	0,100	0,207	0,21
H	1,02 "	1,890	0,213	0,209	
H	0,498 In	2,208	0,531	1,07	1,10
K	1,03 "	2,773	1,061	1,03	
H	1,36 "	3,053	1,376	1,01	
H	0,474 Sn	3,053	1,33	2,81	2,85
K	0,89 "	4,244	2,52	2,83	
H	1,365 "	5,429	3,71	2,72	
K	1,96 "	7,012	5,29	2,70	
K	2,69 "	8,807	7,09	2,64	
K	0,403 Sb	3,889	2,17	5,39	5,45
K	0,93 "	6,677	4,96	5,33	
K	1,13 "	7,684	5,96	5,27	
H	0,149 Ir	2,627	0,877	5,88	6,1
K	0,23 "	3,258	1,508	6,55	
H	0,362 "	3,801	2,051	5,67	
K	0,48 "	4,774	3,024	6,32	
H	0,92 Pt	3,665	1,95	2,12	2,15
K	1,98 "	5,920	4,20	2,12	
K	3,07 "	8,042	6,32	2,06	
H	0,500 Au	1,954	0,277	0,554	0,55
H	0,988 "	2,200	0,523	0,529	
K	1,99 "	2,811	1,099	0,552	
K	2,39 "	3,072	1,360	0,569	
K	3,00 "	3,278	1,566	0,522	
H	0,17 Hg	1,921	0,171	1,00	1,0
H	0,31 "	2,064	0,314	1,00	

zeichnet die Konzentration der Beimengungen in Atom-Prozent und ζ in Spalte 6 ist der auf unendliche Verdünnung extrapolierte Wert der atomaren Widerstandserhöhung der untersuchten Kombination ($\zeta = \left(\frac{\Delta \varrho}{c}\right)$ für $c \rightarrow 0$). Bei der Berechnung der $\Delta \varrho$ -Werte wurden für reines Kupfer je nach der Glühbehandlung der Meßdrähte verschiedene spezifische Widerstände des Kupfers vorausgesetzt, die mit Hilfe der Tab. 1



Fig

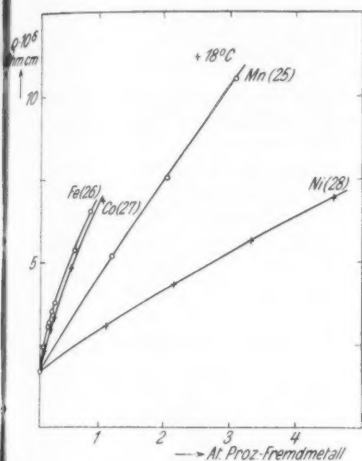


Fig. 2a

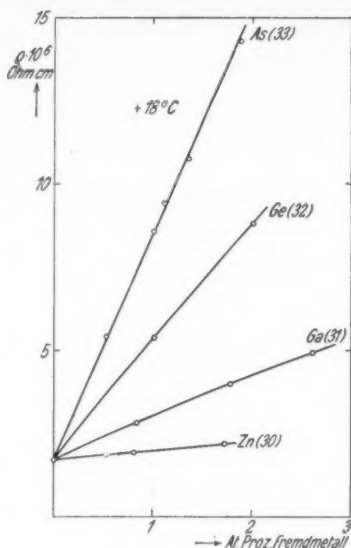


Fig. 2b

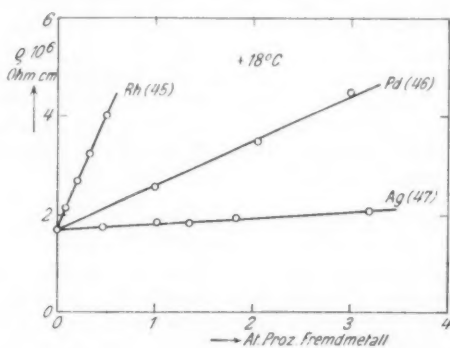


Fig. 2c

Fig. 2a—c. Widerstandskonzentrationskurven von Kupferlegierungen mit den Elementen 25—28, 30—33 bzw. 45—47

15*

ausgewertet wurden. (Die Glühtemperaturen sind hier wie in meinen früheren Arbeiten je nach den Schmelzpunkten der Beimengungen und den Löslichkeitsbedingungen in den verschiedenen

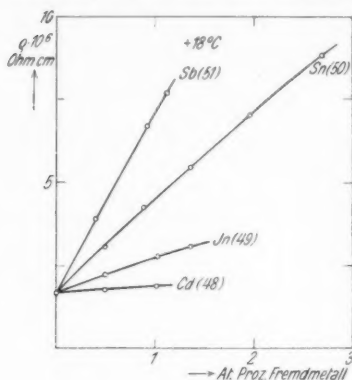


Fig. 2d

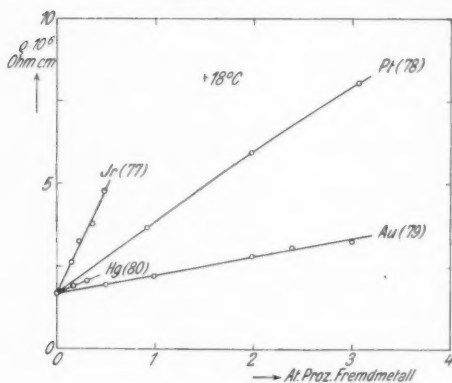


Fig. 2e

Figg. 2d und e. Widerstandskonzentrationskurven von Kupferlegierungen mit den Elementen 48–51 bzw. 77–80

Verdünnung (0,2–0,3 Atom-Prozent Hg) schlechte mechanische Eigenschaften, und wurden daher nur im hartgewalzten Zustande gemessen. Bei der Berechnung der Widerstandserhöhungen wurde hierbei für den spezifischen Widerstand

Legierungssystemen verschieden gewählt worden.) Es wurde so für die Legierungen mit Mn, Fe, Co, Rh und Ir, die infolge der hohen Schmelzpunkte der Beimengungen und ihrer schwierigen Homogenisierbarkeit längere Zeit (10 bis 15 Stunden) bei 800–950°C geglüht worden sind, ρ_{18} für Cu gleich $1,75 \cdot 10^{-6}$ Ohm·cm gesetzt. Die Legierungen mit Ni, As, Sn, Sb und Pt sind einige Stunden bei 700 bis 800°C geglüht worden und der spezifische Widerstand

des Kupfers ist für diese gleich $1,72 \cdot 10^{-6}$ Ohm·cm gesetzt. Schließlich ist bei den Legierungen mit Zn, Ga, Ge, Cd, In, Ag und Au die im Temperaturgebiet 400–600°C geglüht sind als Widerstand des Kupfers 1,677 (Cu Hilger) bzw. 1,712 (Cu Kahlbaum)

10^{-6} Ohm·cm angenommen worden. Die Legierungen mit Hg zeigten schon bei großer

des
1,75·

Tab

Atom
in Ab

Mn

2,83

Ma

—

Re

—

Silber
gram

diese

Syste

währ

Kupf

Funkt

Die

zwei

Wer

die

wert

auße

Kom

setz

dure

Form

wied

gung

dure

zust

ein-

lich

erse

alle

solc

des reinen Kupfers der approximative (empirische) Wert $1,75 \cdot 10^{-6}$ Ohm · cm benutzt.

Die ζ -Werte der untersuchten Kombinationen sind in Tab. 5 zusammengestellt und wie es im Bericht über die

Tabelle 5

Atomare Widerstandserhöhung des Kupfers in Mikrohm · cm bei $+ 18^\circ \text{C}$ in Abhängigkeit vom Platz des Zusatzmetalls im periodischen System.

Mn	Fe	Co	Ni	(Cu)	Zn	Ga	Ge	As
2,83	9,3	6,4	1,25	—	0,335	1,40	3,75	6,8
Ma	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb
—	—	4,40	0,89	0,14	0,21	1,10	2,85	5,45
Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
—	—	6,1	2,15	0,55	1,0	—	—	—

Silberlegierungen gemacht wurde, in zwei verschiedenen Diagrammen graphisch wiedergegeben. In den Figg. 3a—5a ist diese Größe als Funktion des Abstandes im periodischen System der Fremdmetalle von dem Grundmetall gezeichnet, während in den Figg. 3b und 4b für die Legierungen des Kupfers mit den b-Metallen dieselbe Größe quadratisch als Funktion des entsprechenden Abstandes dargestellt wurde. Die letztgenannte Darstellungsweise zeigt für Legierungen der zwei vollständig untersuchten Horizontalen gute Linearität der Werte für die 3-, 4- und 5-wertigen Metalle. Es fallen jedoch die Werte für die Kombinationen mit den ein- und zweiwertigen Metallen (Cu, Zn, Ag und Cd) in dieser Darstellung außerhalb der Geraden, die durch die Punkte der übrigen Kombinationen gelegt werden können. Wenn wir also die Gesetzmäßigkeiten bei den Kupferlegierungen mit den b-Metallen durch die für die entsprechenden Silberlegierungen aufgestellte Formel

$$\zeta = a + k(N - N_g)^2$$

wiedergeben wollen, so müssen wir die einschränkende Bedingung $N \geq N_g + 2$ zufügen. Es scheint nun zwar möglich, durch Einführung einer neuen Konstante (ϵ) eine Formel aufzustellen, die auch die Werte für die Kombinationen mit den ein- und zweiwertigen Metallen in sich einschließt, wenn nämlich in dem quadratischen Term der Formel N_g durch $(N_g + \epsilon)$ ersetzt wird. In der Tat wird für $\epsilon = \sim 0,25$ die Formel für alle betreffende Kombinationen ziemlich gut erfüllt. Eine solche Formel dürfte jedoch von geringem Interesse sein, so-

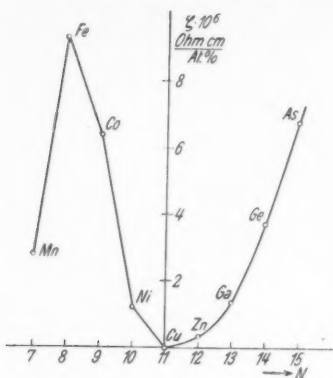


Fig. 3a

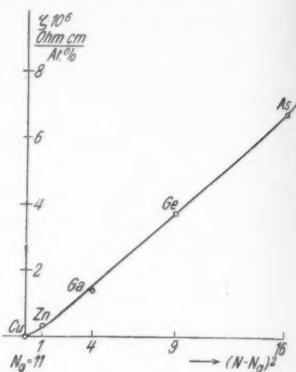


Fig. 3b

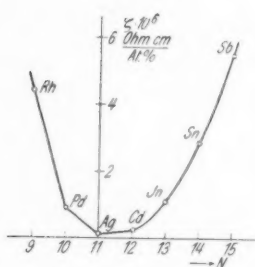


Fig. 4a

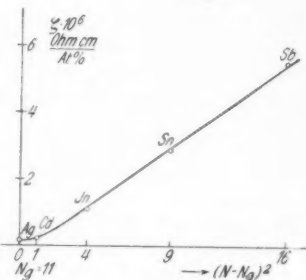


Fig. 4b

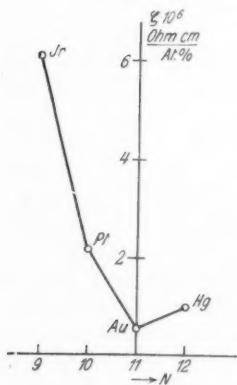


Fig. 5a

Fig. 3a, 4a, 5a.

Atomare Widerstandserhöhung
als Funktion der Gruppen-
nummer im (lang-)periodischen
System

Fig. 3b, 4b.

Atomare Widerstandserhöhung
als Funktion des Quadrats der
Gruppennummerdifferenz

lange keine physikalische Bedeutung für die neue Konstante angegeben werden kann. Übrigens ist zu den Widerstandserhöhungen in Kupfer zu bemerken, daß bei den a-Elementen dieselben Abweichungen von der Regel Norburys auftreten, wie früher bei den Goldlegierungen gefunden wurde. Es ist weiter eine bemerkenswerte Tatsache, daß die Widerstandserhöhungen von den a-Elementen in allen untersuchten Fällen größer in Kupfer sind als in Gold und in Silber, während das umgekehrte für die b-Elemente, mit Ausnahme von Quecksilber, gilt. (Vgl. hierzu auch die Resultate der Goldlegierungen unten.) Diese Regelmäßigkeiten werden in Kap. 6—8 ausführlich diskutiert.

d) Messungen an Legierungen,
die keine Mischkristallbildung des Kupfers zeigen

Meine Versuche, die Widerstandserhöhungen von Ru, Os und Mo in Kupfer zu bestimmen, ergaben nur, daß die Löslichkeiten aller dieser Metalle in Kupfer auch bei 900° C verschwindend klein sind. Bei Mo ist dies in Übereinstimmung mit den Resultaten der thermischen Analyse¹⁾, für Ru und Os sind mir aber keine solche Messungen bekannt. Ich gebe in Tab. 6 die Resultate der Widerstandsmessungen für

Tabelle 6

Spezifischer elektrischer Widerstand der Legierungen,
die keine Mischkristallbildung des Kupfers zeigen

Legierung in Atom-%	$\varrho_{18} \cdot 10^6$
0,76 Mo	1,76
0,27 Ru	1,76
0,79 Ru	1,89
0,10 Os	1,75
0,92 Os	1,69

diese Legierungen wieder. Auffallend ist der geringe Widerstand der Legierung mit 0,92 Atom-Prozent Os. Man muß für dessen Erklärung wohl annehmen, daß die zweite hier gebildete Phase einen sehr niedrigen Widerstand besitzt.

e) Frühere Widerstandsmessungen an Kupferlegierungen

Betreffend die Resultate älterer Messungen verweise ich auf Guertlers Handbuch der Metallographie (Bd. 2. Teil 2.

1) Dreibholz, Ztschr. f. phys. Chem. 103. S. 1. 1924.

Heft 6). Nur mögen zu den dort zu findenden Resultaten für gewisse Kombinationen des Kupfers einige Bemerkungen gemacht werden. Es ist z. B. bezüglich der CuAs-Legierungen auffallend, daß alle früheren Widerstandsmessungen an diesen Legierungen einen beträchtlich niedrigeren Wert für die atomare Widerstandserhöhung des Arsens in Kupfer geben, als meine Messungen. Die Erklärung hierzu scheint mir hier dieselbe zu sein, wie die früher für die AgPt-Legierungen gegebene, wo ähnliche Abweichungen gefunden wurden.¹⁾ Ich habe nämlich auch bei den CuAs-Legierungen gefunden, daß sie beträchtliche Schwierigkeiten für eine vollständige Homogenisierung der Reguli bieten, daß aber die kaltbearbeiteten Drähte oberhalb etwa 600° C sich recht schnell homogenisieren lassen. Eine recht gute Übereinstimmung der Resultate früherer Autoren mit den meinigen zeigen die Werte für Mn, Ni und Zn, während für Co und ganz besonders für Fe große Unterschiede vorhanden sind. Mein Wert für Fe ist in der Tat etwa viermal größer als der aus früheren Messungen berechnete. Die Ursache der Abweichungen bei diesen Elementen ist in ihrer sehr begrenzten Löslichkeit in Kupfer bei niedrigen Temperaturen zu suchen, welcher Umstand von früheren Autoren nicht genügend berücksichtigt worden ist. Es ist für die Bestimmung der Widerstandserhöhungen dieser Metalle in Kupfer nötig, nur Legierungen mit kleinen Konzentrationen der Beimengungen zu wählen und daneben für ein effektives Abschrecken derselben zu sorgen.

Von neueren Messungen an Kupferlegierungen ist die Arbeit von Norbury und Kuwada²⁾ zu erwähnen. Diese Verf. bestimmten die Widerstände einiger Legierungen des Kupfers mit Ni, Mn, Al, Sn und Si, bei einigen fixen Temperaturen zwischen + 438 und - 190° C. Ihre Resultate für die Mn-, Ni- und Sn-Legierungen stehen in ziemlich guter Übereinstimmung mit den meinigen an diesen Systemen. Die aus ihren Messungen berechnete atomare Widerstandserhöhung von Sn in Kupfer bei + 18° C ist jedoch etwa 5 % kleiner als mein entsprechender Wert. Von den übrigen hier untersuchten Kombinationen sind die Kupfer-Nickel-Legierungen von Krupkowski und de Haas³⁾ bis zu den Temperaturen von flüssigem Wasserstoff auf den elektrischen Widerstand untersucht worden. Die Kupfer-Gold-Legierungen sind von

1) J. O. Linde, a. a. O., II.

2) A. L. Norbury u. K. Kuwada, *Phil. Mag.* 4. S. 1338. 1927.

3) A. Krupkowski u. W. J. de Haas, *Comm.* 194, Leiden.

mehreren Autoren in letzter Zeit gemessen worden.¹⁾ Kupfer-Platin- und Kupfer-Palladium-Legierungen sind von Johansson und Linde²⁾ gemessen, die letztgenannten auch von Borelius, Johansson und Linde.³⁾

4. Meßresultate für die Goldlegierungen

Die Untersuchungen der Goldlegierungen sind nach Abschluß meiner ersten Mitteilung darüber einerseits durch einige ergänzende Messungen der dort behandelten Mn- und

Tabelle 7

Spezifischer elektrischer Widerstand der Goldlegierungen in Mikrohm-cm und berechnete atomare Widerstandserhöhungen bei + 18° C

Legierung in Atom-%	ϱ 18	$\Delta \varrho$	$\frac{\Delta \varrho}{c}$	ζ
Au, rein	2,205	—	—	—
1,0 Ti	16,14	13,93	13,9	14,4
1,25 „	20,71	18,50	14,8	
3,65 Cr	17,30	15,09	4,15	4,25
7,8 „	36,01	33,80	4,33	
(0,77 Mn)	4,052	1,847	2,40	2,41
(2,08 „)	7,228	5,023	2,42	
3,83 „	11,45	9,24	2,41	
0,486 Zn	2,683	0,478	0,98	0,96
1,485 „	3,559	1,354	0,92	
2,88 „	5,054	2,849	0,99	
4,51 „	6,392	4,187	0,93	
0,755 Ga	3,832	1,627	2,16	2,2
1,74 „	5,846	3,641	2,09	
0,70 Ge	5,792	3,587	5,12	5,2
1,418 „	9,174	6,969	4,92	
0,535 Cd	2,536	0,331	0,62	0,64
0,87 „	2,806	0,601	0,69	
1,21 „	2,987	0,782	0,65	
1,60 „	3,263	1,058	0,67	
2,00 „	3,324	1,119	0,56	
0,73 Hg	2,518	0,313	0,43	0,41
1,75 „	2,890	0,685	0,39	

1) Hierüber vgl. Journ. Inst. of Met. 46. Nr. 2. S. 457 u. 481. 1931.

2) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. 82. S. 449. 1927.

3) G. Borelius, C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. 86. S. 291. 1928.

Cr-Legierungen, andererseits in bezug auf die neuen Kombinationen mit Ti, Zn, Ga, Ge, Cd und Hg fortgesetzt worden.

Die Meßresultate für $+18^{\circ}\text{C}$ sind in Tab. 7 zusammengestellt und in den Figg. 6a und 6b graphisch dargestellt.

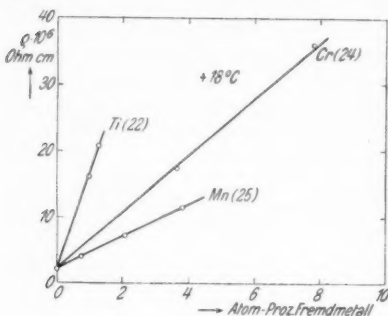


Fig. 6a

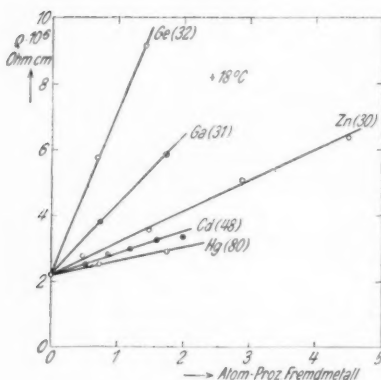


Fig. 6b

Widerstandskonzentrationskurven
von Goldlegierungen mit den Ele-
menten 22, 24 und 25 bzw. 30—32
samt 48 und 80

Schmelzens und Glühens große Unsicherheiten in ihrer Zusammensetzung verursacht. Es ist daher bei diesen Legierungen eine Unsicherheit in den Zahlen der Atomkonzentrationskurven

Die neu hergestellte Mn-Legierung mit 3,83 Atom-Prozent Mn gibt einen Wert der atomaren Widerstandserhöhung dieses Elementes in Gold, der mit den früher ermittelten (die auch hier mit aufgenommen worden sind) in bestem Einklang steht. Die Resultate der neuen AuCr-Legierungen wurden schon in der Anmerkung zur Korrektur²⁴ in meiner ersten Veröffentlichung diskutiert. Betreffend die übrigen Goldlegierungen sei bemerkt, daß diejenigen mit Hg und Ti besondere Schwierigkeiten bei ihrer Herstellung machten. Die Legierungen mit Hg zeigten nämlich ziemlich schlechte Duktilität und sind auch schwierig zu homogenisieren. Was die Legierungen mit Ti betrifft, so sind die Schwierigkeiten bei ihrer Herstellung von der großen Affinität dieses Metalls zu Sauerstoff bedingt, indem die fast unvermeidliche Oxydierung der Legierungen während des

tratio
p-We
träch
bei d
zeln
Extra
atom
stand
unen
nung
könn
bei d
Legi
telw
Wer
word

Atom
erhö
der G
(la

Atom
erhö
d
G

wu
0,76
une
hal
gef

trationen von etwa 5% vorhanden. Leider zeigen auch die ρ -Werte der Zn- und Cd-Legierungen in Fig. 6b eine so beträchtliche Streuung um die durchgelegten Kurven, daß auch bei diesen Kombinationen wegen der Unsicherheiten der einzelnen Werte keine Extrapolation der atomaren Widerstandserhöhung zu unendlicher Verdünnung hat geschehen können, sondern wie bei den Hg- und Ti-Legierungen nur Mittelwerte der $\Delta\rho/c$ -Werte berechnet worden sind.¹⁾

Fig. 7a, 8a.

Atomare Widerstandserhöhung als Funktion der Gruppennummer im (lang-)periodischen System

Fig. 7b, 8b.

Atomare Widerstandserhöhung als Funktion des Quadrats der Gruppennummerdifferenz

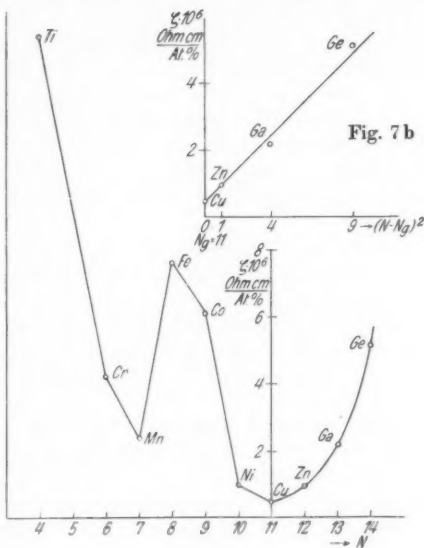


Fig. 7a

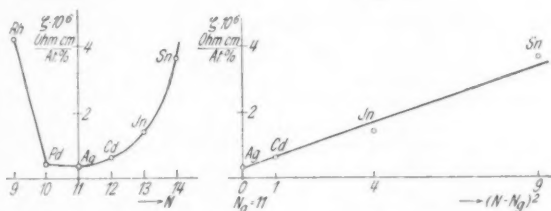


Fig. 8a

Fig. 8b

1) Der Wert der atomaren Widerstandserhöhung von Cd in Gold wurde präliminär in der Korrektur meiner ersten Mitteilung zu 0,76 Mikroohm-cm angegeben, welcher Wert durch Extrapolation zu unendlicher Verdünnung an den Resultaten dreier Legierungen erhalten war, aber wegen der Fehler der einzelnen Werte zu hoch ausgefallen war.

Die graphische Darstellung der ζ -Werte für die Goldlegierungen der hier und früher von mir untersuchten Kombinationen (vgl. Tab. 9) in Abhängigkeit von der Lage der Beimengungen im periodischen System zeigt wie bei den Kupferlegierungen stetige Kurven für die b-Elemente aber große Unstetigkeiten unter den a-Elementen (Fig. 7a und 8a). Die Darstellung der ζ -Werte mit der quadratischen Skala des Abstandes (Fig. 7b und 8b) zeigt wie bei den Silberlegierungen Linearität der Werte, von den einwertigen Metallen an, jedoch mit einer merklich größeren Streuung der Werte als bei den Silberlegierungen. Leider fehlen noch Beispiele von den Einwirkungen der fünfwertigen Elemente in Gold. Eine Bestimmung dieser soll bei einer späteren Gelegenheit gemacht werden.

Aus den Resultaten für die AuCr-Legierungen wurde in meiner ersten Mitteilung wahrscheinlich gemacht, daß der Temperaturkoeffizient dieser Legierungen zwischen $+18$ und -120°C bei etwa 6 Atom-Prozent Cr Null werden sollte. Ich habe jetzt die Gültigkeit dieser Extrapolation mit Hilfe der Legierung mit 7,8 Atom-Prozent Cr überprüfen können. Die Resultate sind in Tab. 8 und in Fig. 9 wiedergegeben worden. Wie ersichtlich, tritt eine ähnlich beschleunigte Änderung der Temperaturkoeffizienten (richtiger von $d\rho/dt$) bei etwa -80°C auf, wie es früher für Konstantan und Manganin bei höheren Temperaturen gefunden worden ist.¹⁾ Zwischen etwa -60 und -30°C ist der Koeffizient Null

Tabelle 8

Spezifischer elektrischer Widerstand und $d\rho/dt$ der AuCr-Legierung als Funktion der Temperatur zwischen $+80,0$ und $-156,8^\circ\text{C}$

7,8 Atom-% Cr gegläht bei 950°C			
$t^\circ\text{C}$	$\rho \cdot 10^6$	t_m	$10^6 d\rho/dt$
$+80,0$	35,947	$+50$	$-0,0010$
$20,5$	36,009	10	$0,00068$
± 0	36,023	-17	$0,00060$
$-33,3$	36,043	45	± 0
$57,0$	36,043	67	$+0,00057$
$76,4$	36,032	92	$0,0032$
$109,6$	35,927	124	$0,0068$
$136,3$	35,747	146	$0,012$
$156,8$	35,508		

1) Vgl. z. B. Guertlers Handbuch der Metallographie Bd. 2. Teil 2.

und wird oberhalb der letztgenannten Temperatur negativ. Das Zutreffen der Extrapolation scheint daher ziemlich gut zu sein. In demselben Diagramm ist zum Vergleich der Neigungskoeffizienten die Widerstandskurve des reinen Goldes in

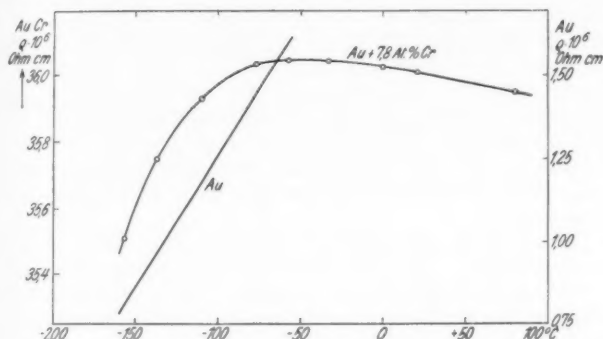


Fig. 9. Widerstandtemperaturkurven von einer Goldlegierung mit 7,8 Atom-Prozent Cr und von reinem Gold

derselben Skala aber mit dem Maßstab in der ρ -Richtung parallelverschoben eingelegt worden.

5. Die Widerstandserhöhungen des Kupfers, Silbers und Goldes in den Einheiten des atomaren Widerstandes

Die spezifischen Widerstände der reinen Metalle als Funktion der Ordnungszahlen der Elemente zeigen bekanntlich nicht die für andere physikalischen Eigenschaften charakteristischen regelmäßigen Beziehungen zum periodischen System. Da dies wahrscheinlich damit zusammenhängt, daß die Widerstandseinheit mit dem Zentimeterwürfel als Volumeinheit für diesen Zweck nicht rationell ist, infolge der bei verschiedenen Metallen wechselnden Zahl von Atomen in dieser Einheit, haben zuerst Benedicks¹⁾ und später Simon²⁾ neue Einheiten definiert, die recht einfache Beziehungen zum periodischen System geben. Die Einheit von Simon, welche gegenwärtig die am meisten angenommene ist, wird definiert durch die Kristallstruktur des Metalls als der Widerstand

1) C. Benedicks, Jahrb. d. Rad. **13**. S. 351. 1916.

2) F. Simon, Ztschr. f. phys. Chem. **109**. S. 136. 1924; Ztschr. f. Phys. **27**. S. 157. 1924.

eines dem Elementarparallelepiped geometrisch ähnlichen (Ein-)kristalls vom Volumen V . Gewöhnlich wählt man für V das Volumen eines Grammatoms, wobei die Widerstandseinheit atomarer Widerstand genannt wird. Es ist leicht zu zeigen, daß diese Widerstandseinheiten erhalten werden können durch Dividieren des spezifischen Widerstandes mit $V^{1/3}$, welche Größe ja bei kubischen Elementen proportional ihrer Gitterkonstante ist. Durch Berücksichtigung der verschiedenen charakteristischen Temperaturen der Metalle führte dann Grüneisen¹⁾ auch neue Temperatureinheiten ein, die einen noch rationelleren Vergleich der Widerstände der Metalle ermöglichten, die aber infolge der geringen Temperaturabhängigkeit der Mischkristallwiderstände uns hier nicht direkt interessieren.

Es ist wohl anzunehmen, daß die oben definierten atomaren Einheiten der Widerstände auch für die Berechnung der atomaren Widerstandserhöhungen die rationellsten sein werden, z. B. wenn es gilt, diese Größen bei verschiedenen Grundmetallen zu vergleichen. Bei einem solchen Vergleich ist es hier genügend, die relativen Größenverhältnisse der Widerstandserhöhungen in diesen Einheiten bei den drei Grundmetallen zu kennen. Da die Gitterkonstanten von Gold und Silber sehr nahe gleich groß sind, brauchen nur die Werte der Widerstandserhöhungen in Kupfer reduziert werden, und zwar durch Multiplizieren der Werte von ζ in Tab. 5 mit $\frac{4,075}{3,608} = 1,13$. (Mittlerer Wert der Gitterkonstante von Gold und Silber durch denjenigen von Kupfer.) Die so berechneten Werte für Kupfer sind zusammen mit den vergleichbaren Werten für Gold und Silber nebst den nicht reduzierten Werten für Kupfer in Tab. 9 zusammengestellt worden. Wie man sieht, liegen die Werte für Kupfer mit den b-Elementen, Quecksilber ausgenommen, fortwährend niedriger als diejenigen für Gold und für Silber. Gleichzeitig wird ja der Unterschied der Widerstandserhöhungen von den a-Elementen in Kupfer einerseits und in Gold und Silber andererseits noch größer, und zwar in entgegengesetzter Richtung. Es läßt sich also kein direkter Beweis der rationelleren Definition dieser Einheiten gegenüber den spezifischen Widerständen durch die gegebene Tabelle finden, was natürlich nicht ausschließt, daß sie für theoretische Überlegungen auch bei den Mischkristallen die einzig rationellen sein können. Aus den Resultaten der

1) E. Grüneisen, *Verh. d. Dtsch. Phys. Ges.* 20. S. 53. 1918.

Tabelle 9

Zusammenstellung der atomaren Widerstandserhöhungen in Gold, Silber und Kupfer der untersuchten Kombinationen in Mikroohm·cm. Für die Kombinationen des Kupfers daneben reduzierte Werte, die sich auf den Widerstand eines Würfels beziehen, der die gleiche Zahl von Atomen enthält wie in Zentimeterwürfel von Gold bzw. von Silber

Element	Atomare Widerstandserhöhung			
	in Gold	in Silber	in Kupfer	
	Mikroohm·cm	Mikroohm·cm	Mikroohm·cm	Reduzierte Werte
	Atom- ^o / _o	Atom- ^o / _o	Atom- ^o / _o	
a-Elemente				
(Cu)	0,485	0,068	—	—
Ni	1,00	—	1,25	1,41
Co	6,1	—	6,4	7,2
Fe	7,66	—	9,3	10,5
Mn	2,41	—	2,83	3,20
Cr	4,25	—	—	—
Ti	14,4	—	—	—
(Ag)	0,38	—	0,14	0,16
Pd	0,407	0,436	0,89	1,01
Rh	4,2	—	4,40	4,97
(Au)	—	0,38	0,55	0,62
Pt	1,02	1,59	2,15	2,43
Ir	—	—	6,1	6,9
b-Elemente				
(Cu)	—	0,068	—	—
Zn	0,96	0,62	0,335	0,38
Ga	2,2	2,28	1,40	1,58
Ge	5,2	5,52	3,75	4,25
As	—	8,46	6,8	7,7
(Ag)	0,38	—	0,14	0,16
Cd	0,64	0,382	0,21	0,24
In	1,41	1,78	1,10	1,24
Sn	3,63	4,32	2,85	3,22
Sb	—	7,26	5,45	6,16
(Au)	—	0,38	0,55	0,62
Hg	0,41	0,79	1,00	1,13
Tl	—	2,27	—	—
Pb	—	4,64	—	—
Bi	—	7,3	—	—

Tabelle geht auch hervor, daß es für die qualitativen Diskussionen der Widerstandserhöhungen im folgenden gleichgültig ist, ob spezifische oder atomare Widerstandseinheiten verglichen werden.

**6. Diskussion der Abhängigkeit
der atomaren Widerstandserhöhungen vom Zusatzmetalle
bei den Gold-, Silber- und Kupferlegierungen
mit den b-Elementen**

Für die Legierungen von Gold, Silber und Kupfer mit den b-Elementen als Beimengungen gilt, wie es in dieser und einer früheren Mitteilung gezeigt worden ist, approximativ die Beziehung:

$$\zeta = a + k(N - N_g)^2;$$

(ζ = die atomare Widerstandserhöhung, N und N_g die Gruppennummer vom Grund- bzw. Zusatzmetall, a und k Konstante). Diese Gesetzmäßigkeit läßt erkennen, daß der Unterschied in der Zahl der Ladungen (= Unterschied in Zahl von äußeren Elektronen) der stabilen Edelgasreste der Atome des Grund- und Zusatzmetalles für die Größe der Widerstandserhöhungen einen wichtigen Faktor ausmacht. Eine Aussage darüber, ob es die äußeren Elektronen als solche oder die positiven Ladungen der Metallionen sind, die den Widerstand bewirken, setzt aber bestimmte Theorien der Elektrizitätsleitung und Vorstellungen über den metallischen Zustand voraus, und die Fragen hierüber können daher nicht direkt aus den experimentellen Resultaten beantwortet werden. Was die Theorien der Elektrizitätsleitung betreffen, so sind von Nordheim¹⁾ Versuche gemacht worden, das Problem der Mischkristallwiderstände auf wellenmechanischem Boden zu lösen. Seine Resultate geben aber nur die Konzentrationsabhängigkeit des Zusatzwiderstandes in einem gegebenen System und bieten also nur in dieser Hinsicht Möglichkeiten zu Prüfungen an empirisch erhaltenen Resultaten. Nordheim setzt zwar, und dies wohl als Erster voraus, daß die vorhandenen Differenzen im Streuvermögen der Atome des Grund- bzw. Fremdmetalles für die de Brogliewellen der Leitungselektronen die wesentlichste Ursache des Mischkristallwiderstandes sein sollten. Eine quantitative Berechnung dieser Differenzen als Funktion anderer bekannter Atomeigenschaften hat er aber nicht ausgeführt, indem sein Ausdruck für den spezifischen Widerstand der Legierungen einen von dieser Streuungsdifferenz herrührenden unbestimmten Faktor enthält.²⁾

1) L. Nordheim, *Naturw.* **16**. S. 1042. 1928; *Ann. d. Phys.* [5] **9**. S. 641. 1931.

2) Der explizite Ausdruck des Zusatzwiderstandes in einem binären System lautet gemäß Nordheim:

$$\kappa_{III} = \frac{h}{2e^2 \cdot z^{1/2}} \left(\frac{3n}{\pi} \right)^{1/2} \cdot \frac{1}{2} \cdot (1-x) \cdot x \cdot Q_{1-2},$$

7.
Go
ist, v
Bezi
den
Dies
daß
der
Elek
form
men
zeig
word
atom
auf
der
weic
Mess
Es
für
zu
erhö
deut
des
Leg
Elek
diej
rati
sind
Rh
sind
b-E
Ann
Ele
wo
Stre
deut
z di
Gitt
jede
S. 6

7. Die Abhängigkeit der atomaren Widerstandserhöhungen vom Zusatzmetall bei Legierungen mit den a-Elementen

Die atomaren Widerstandserhöhungen der a-Elemente in Gold und Kupfer zeigen, wie ja schon früher bemerkt worden ist, weder die qualitativen noch die quantitativen regelmäßigen Beziehungen zum periodischen System, die für die entsprechenden Kombinationen mit den b-Elementen gefunden wurden. Dies ist wohl auch nicht so erstaunlich, wenn man bedenkt, daß der Aufbau der a-Elemente viel komplizierter als derjenige der b-Elemente ist. Es gilt z. B., daß die Zahl der äußeren Elektronen bei den a-Elementen auch für die Atome in Gasform zum Unterschied von den Verhältnissen unter den b-Elementen keine einfachen Beziehungen zum periodischen System zeigen. Von W. Hume-Rothery¹⁾ sind Versuche gemacht worden mit Hilfe gewisser Gesetzmäßigkeiten über die interatomaren Abstände in Kristallen, die Verteilung der Elektronen auf den verschiedenen Schalen im reinen, metallischen Zustand der Elemente der a-Gruppe festzustellen. Seine Resultate weichen recht stark von denjenigen ab, die man durch optische Messungen für den Gaszustand dieser Metalle erhalten hat. Es wäre hier ein Weg geöffnet, die entsprechende Bestimmung für die fraglichen Metalle in Legierungen mit Au, Ag und Cu zu machen, wenn man annehmen dürfte, daß die Widerstandserhöhungen bei diesen Metallen als Beimengungen ebenso eindeutig von dem Unterschied in der Zahl der äußeren Elektronen des Grund- und Fremdmetall bestimmt wären, wie es bei den Legierungen mit den b-Elementen der Fall ist. [Mit äußeren Elektronen sollten dann z. B. bei den Metallen der Eisenreihe diejenigen Elektronen außerhalb der stabilen Edelgaskonfiguration des Argons verstanden werden, die nicht d-Elektronen sind.²⁾] Da z. B. die Widerstandserhöhungen der Elemente Co, Rh und Ir in Gold und in Kupfer von derselben Größenordnung sind wie die entsprechenden von den vier- oder den fünfwertigen b-Elementen, ergibt also die Berechnung unter der gemachten Annahme, daß bei den genannten Metallen vier bzw. fünf äußere Elektronen vorhanden sein sollten, welche hohen Werte indessen

wo Q_{1-2} der unbestimmte Faktor ist, der von den Unterschieden im Streuvermögen der beiden Atomarten abhängig ist. In der Formel bedeutet weiter h die Plancksche Konstante, e die Ladung des Elektrons, z die Zahl der freien Elektronen pro Atome im Gitter, n die Zahl der Gitterpunkte pro Kubikzentimeter und x die Zahl der Fremdatome auf jedem Atom der Legierung.

1) W. Hume-Rothery, Phil. Mag. [7] 10. S. 217. 1930; 11. S. 649. 1931.

2) Vgl. hierzu z. B. A. Haas, Atomtheorie, Leipzig 1929.

schwerlich mit chemischen Tatsachen über die Valenzen dieser Elemente zu vereinen sind. Für Ti ergäbe sich in derselben Weise als wahrscheinlichster Wert sechs äußere Elektronen, der aber verworfen werden muß, da Ti insgesamt nur vier Elektronen außerhalb der stabilen Edelgaskonfiguration des Argons besitzt. Es scheint also notwendig anzunehmen, daß außer den Differenzen in den äußeren Ladungen des Grund- und Fremdmetall auch Verschiedenheiten in gewissen anderen Atomeigenschaften der *a*-Metalle gegenüber denjenigen von Au, Ag und Cu für die Mischkristallwiderstände eine Rolle spielen. Die nächstliegende Annahme ist wohl, daß auch die quantenmäßigen Unterschiede im Aufbau der Atomrümpfe oder Ionen der *a*-Metalle gegenüber denjenigen von Au, Ag und Cu für die Mischkristallwiderstände wichtig sind. Es gilt ja, wie das Aufbauschema für das periodische System zeigt, daß die Metallionen der *a*-Elemente zum Unterschied von denjenigen von Au, Ag und Cu sowie von sämtlichen *b*-Metallen keine Edelgaskonfigurationen darstellen. (Die Metallionen sind dabei durch diejenigen Teile der Atome definiert, die erhalten werden, wenn von den äußeren *s*- und *p*-Elektronen der neutralen Atome abgesehen wird.) Die betreffenden Unterschiede können am einfachsten durch die resultierenden Quantenvektoren *l* und *j* der Metallionen definiert werden. Es scheint aber, als ob schon Differenzen in der genannten Größe *l* der neutralen Atome beim Grund- und Zusatzmetall in den hier untersuchten Kombinationen mit den *a*-Elementen eine wesentliche Rolle für die Widerstandserhöhungen spielen. Ich zeige dies durch eine tabellarische Zusammenstellung der optischen Grundterme¹⁾ von den untersuchten *a*-Elementen und von Au, Ag und Cu und der bewirkten atomaren Widerstandserhöhungen dieser Metalle in den drei Grundmetallen (Tab. 10). (Bekanntlich geben die optischen Grundterme die Quantenzahlen der Vektoren *l* und *j* für das neutrale Atom im Gaszustand direkt. Für Atome mit *S*-Term ist *l* = 0, für *P*-Term *l* = 1, für *D*-Term *l* = 2, usw. Der Wert des *j*-Vektors wird als Zahlenindex den großen Buchstaben rechts unten zugefügt.) Die Zusammenstellung in Tab. 10 zeigt in auffallender Weise, daß diejenigen Metalle, die wie Kupfer, Silber und Gold durch einen *S*-Term charakterisiert sind, sich auch durch relativ kleine Widerstandserhöhungen in allen der untersuchten Kombinationen auszeichnen, im Vergleich mit ihren Nachbarn, die auch größere Unterschiede in

1) Vgl. z. B. A. E. Ruark u. H. C. Urey, *Atoms, Molecules and Quanta*, New York 1930.

Zusam
a-El
Wider
Grund

Elem

Optis
Grund

At. Wider
erhöhung

At. Wider
erhöhung

At. Wider
erhöhung

den

und

(Mn u

kalen

run

scri

Grund

term

erhö

der

treff

öffn

relat

es a

Legi

Edel

dies

meta

zeiti

dinn

Elek

der

Legi

stan

er v

Tabelle 10

Zusammenstellende Wiedergabe der optischen Grundterme von den a-Elementen und von Kupfer, Silber und Gold samt den atomaren Widerstandserhöhungen der untersuchten Kombinationen mit den drei Grundmetallen. (In den Symbolen der optischen Terme sind die Bezeichnungen für die Termmultiplizitäten nicht mitgenommen.)

Element	Ti	Cr	Mn	Fe	Co	Rh	Ir	Ni	Pd	Pt	Cu	Ag	Au
Optischer Grundterm	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} F_2$	S_3	$S_{3/2}$	D_4	$F_{7/2}$	$F_{7/2}$	$F_{7/2}$	F_4	S_6	D_3	$S_{3/2}$	$S_{3/2}$	$S_{3/2}$
At. Widerstandserhöhung in Au	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} 14,4$	4,25	2,41	7,66	6,1	4,2	—	1,00	0,407	1,02	0,485	0,38	—
At. Widerstandserhöhung in Cu	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} —$	—	2,83	9,3	6,4	4,40	6,1	1,25	0,89	2,15	—	0,14	0,55
At. Widerstandserhöhung in Ag	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} —$	—	—	—	—	—	—	—	0,436	1,59	0,068	—	0,38

den optischen Termen gegenüber den Grundmetallen zeigen, und zwar gilt dies sowohl für die Elemente in einer Horizontalen (Mn und Cr gegenüber Ti, Fe und Co), wie für die einer Vertikalen (Pd gegenüber Pt und Ni). Es ist daraus die Schlußfolgerung berechtigt, daß bei Legierungen der in diesem Kapitel beschriebenen Art solche Unterschiede zwischen den Atomen des Grund- und Fremdmetalles, die in verschiedenen optischen Grundtermen zum Ausdruck kommen, für die Größe der Widerstandserhöhungen bedeutungsvoll sind. Dabei dürfte in erster Hand der resultierende Quantenvektor l ausschlaggebend sein. Betreffend Palladium ist diese Sache schon in meiner ersten Veröffentlichung¹⁾ diskutiert worden, wobei zur Erklärung der relativ kleinen Widerstandserhöhung von diesem Metall in Gold es angenommen wurde, daß die Pd-Atome in den verdünnten Legierungen mit Gold als Grundmetall dieselbe geschlossene Edelgaskonfiguration wie in Gasform einnehmen sollten, und dies zum Unterschied von dem Zustand der Atome in reinem, metallischem Palladium. Unabhängig von mir und etwa gleichzeitig ist Vogt²⁾ durch magnetische Messungen an Gold-Palladiumlegierungen zu demselben Schluß gekommen.³⁾ Es mag

1) J. O. Linde, a. a. O. I.

2) E. Vogt, Vhdlg. d. D. Phys. Ges. [3] 12. S. 9. 1931; Ztschr. f. Elektrochemie 37. S. 460. 1931; Ann. d. Phys. [5] 14. S. 1. 1932.

3) Gegen meine Schlußfolgerung hat Vogt bemerkt, daß man mit der gemachten Annahme über den Zustand der Pd-Atome in den Au-Pd-Legierungen von vornherein gleichwohl eine besonders große Widerstandserhöhung des Palladiums in Gold hätte erwarten können, indem er voraussetzt, daß die Verarmung der Legierungen an Leitungselek-

bemerkt werden, daß es bei diesen Betrachtungen für die Mn- und Cr-Atome wahrscheinlich nicht notwendig ist, eine Annahme von neutralen Atomen mit nicht abspaltbaren Elektronen in den Mischkristallen zu machen. Diese Elemente besitzen nämlich zum Unterschied von Pd auch in dem genannten S-Zustand äußere s-Elektronen.¹⁾

Ich bemerke schließlich, daß es sehr schwierig zu sein scheint andere Atomeigenschaften zu finden als diejenigen die in dem optischen Grundterm zum Ausdruck kommen, welche auch nur qualitativ für die besondere Reihenfolge der Widerstandserhöhungen unter den a-Elementen geben können. So zeigt z. B. ein Vergleich von solchen Eigenschaften, wie Atomvolumina, Ionisierungspotentialen und charakteristischen Temperaturen des Grund- und Zusatzmetalles keine Beziehungen zu den Widerstandserhöhungen.

8. Die Abhängigkeit der atomaren Widerstandserhöhungen von den Eigenschaften der Grundmetalle

Wir besprechen zuletzt die Gesetzmäßigkeiten, die aus einem Vergleich der relativen Größen der Widerstandserhöhungen eines bestimmten Elementes in den drei Grundmetallen hervorgehen.

tronen bei dem Ersatz der Au-Atome mit neutralen Pd-Atomen einen beträchtlichen Einfluß auf den Widerstand haben könnte. Er hat aber dabei keine quantitativen Überlegungen zur Stütze seiner Bemerkung angeführt. In Wirklichkeit ist es aber leicht, mit Hilfe der Theorien der Elektrizitätsleitung zu zeigen, daß die aus der wahrscheinlichen Änderung der Elektronenkonzentration (1 % bei 1 Atom-Prozent Pd) theoretisch zu erwartende Widerstandserhöhung relativ zu der wirklich gefundenen versäumbar ist, obwohl diese bemerkenswert klein ist. Man findet, sowohl wenn mit der klassischen Formel für die spezifische Leitfähigkeit der reinen Metalle wie mit Nordheims (vgl. S. 240 Anm. 1 u. 2) Ausdrücken derselben für die reinen Metalle oder die Mischkristalle gerechnet wird, daß der Beitrag von der Änderung der Elektronenkonzentration auf die Widerstandserhöhung in dem hier diskutierten Falle bei + 18° C höchstens 4 % von der experimentell gefundenen Widerstandserhöhung ausmachen könnte. Das obengenannte Voraussetzen Vogts kann also bei quantitativen Überlegungen nicht aufrechterhalten werden. Wegen der bekannten Schwierigkeiten, die Mischkristallwiderstände mit Hilfe der eventuellen Änderungen der Konzentration der Leitungselektronen zu erklären, habe ich in allen meinen Überlegungen betreffend die widerstandsbewirkenden Faktoren von der Rolle dieser bis jetzt nicht bestimmbar Konzentration abgesehen und stillschweigend den Standpunkt eingenommen, der früher u. a. von Borelius (Ann. d. Phys. [4] 77. S. 109. 1925) vorgeführt worden ist, daß bei der hier untersuchten Art von metallischen Phasen die hauptsächlichsten Ursachen der Mischkristallwiderstände Störungen irgendeiner Art der Elektronenbewegungen infolge von Unterschieden der Eigenschaften der Atome der Grund- und Fremdmetalle sind.

1) Vgl. z. B. A. Haas, Atomtheorie, Leipzig 1929.

Eine solche Analyse der untersuchten Kombinationen (Tab. 9) zeigte, daß die Widerstandserhöhungen in Kupfer immer größer als die entsprechenden in Silber und Gold sind, wenn das beigemengte Metall ein *a*-Element ist, aber daß das umgekehrte Verhältnis bei Lösungen von *b*-Elementen gilt mit der einzigen Ausnahme des Quecksilbers, das größere Widerstandserhöhung in Kupfer bewirkt als in Gold und in Silber. (Von den zwischen den *a*- und den *b*-Elementen stehenden Metallen Au und Ag schließt sich danach Au der Gruppe der *a*-Elemente und Silber der Gruppe der *b*-Elemente an, da nämlich, wie die Tab. 9 zeigt, die Widerstandserhöhung von Au in Cu größer ist als von Au in Ag bzw. die Widerstandserhöhung von Ag in Cu kleiner ist als von Ag in Au.)

Man könnte in erster Hand erwarten, daß die systematischen Unterschiede der Widerstandserhöhungen z. B. der *a*-Elemente in Cu von den entsprechenden in Au und Ag sich durch größere Verwandtschaft der *a*-Elemente zu Au und Ag als zu Cu erklären lassen sollten. Ich habe aber durch einen Vergleich von solchen Eigenschaften, wie Atomvolumina, Ionisierungspotentialen und charakteristischen Temperaturen der betreffenden Grund- und Zusatzmetalle keine Belege für eine solche Erklärungsmöglichkeit gefunden. Es ist vielmehr so, daß in den meisten Fällen die *a*-Elemente in diesen Eigenschaften bedeutend bessere Übereinstimmungen mit Cu als mit Au und Ag zeigen, und man bekommt also daraus kein Verständnis für die Tatsache, daß die Widerstandserhöhungen der *a*-Elemente in Cu größer sind als in Au und Ag, sondern es muß angenommen werden, daß hierfür andere Faktoren wichtig sind.

Machen wir nun die plausible Annahme, daß die Widerstandserhöhungen eines bestimmten Elementes in verschiedenen Grundmetallen u. a. eine Funktion von dem Atomvolumen des Grundmetalls sind, daß also bei einem gegebenen Gitter die Widerstandserhöhungen eines Elements von der Gitterkonstante des Grundmetalls abhängig sein sollten, so wäre daraus ein systematischer Unterschied der Widerstandserhöhungen in Kupfer gegenüber den entsprechenden in Silber und Gold zu erwarten, da ja die Gitterdimensionen bei Gold und Silber fast vollständig übereinstimmen, während die Gitterkonstante des Kupfers einen etwa 13% kleineren Wert als diejenigen von Gold und Silber hat. Es könnte aber dann eigentümlich erscheinen, daß in gewissen Fällen die atomaren Widerstandserhöhungen mit abnehmenden Volumen des Grundmetalls zunehmen sollten (Legierungen mit den *a*-Elementen), während sie in anderen Kombinationen unter denselben Bedingungen

abnehmen sollten (Legierungen mit den *b*-Elementen). Es ist aber klar, daß, wenn an der früher besprochenen Möglichkeit von zwei Arten von widerstandsbewirkenden Faktoren festgehalten wird, wobei ja, wie diskutiert worden ist, der eine im Falle der hier untersuchten Lösungen mit den *a*-Elementen, der zweite bei denjenigen mit den *b*-Elementen dominieren sollte, die einzig folgerichtige Schlußfolgerung wird, daß die Volumenabhängigkeiten der Wirkung der zwei Faktoren im Vorzeichen verschieden sind. Es sollte nämlich bedeuten, daß der Faktor, den wir als Wirkung der äußeren Ladungen identifiziert haben, unter sonst unveränderten Verhältnissen eine erniedrigte Wirkung erleiden sollte, wenn die Gitterdimensionen des Grundmetalls erniedrigt werden; bzw. der umgekehrte Zusammenhang für den Faktor, den wir als Strukturunterschied der Atome oder Atomreste des Grund- und Fremdmetalls identifizierten. Schreiben wir also den spezifischen Widerstand eines verdünnten Mischkristalls in der Form $\rho = f(X, n)$, wo n die Summe der Zahl von Atomen in einem Kubikzentimeter der Legierung ist und X ein Symbol der übrigen von n unabhängigen Argumente der Funktion darstellt, so sollte

$$\frac{\partial \rho}{\partial n} > 0 \quad \text{oder} \quad \frac{\partial \rho}{\partial n} < 0$$

gelten je nach der Art des beigemengten Metalls. Die erste Ungleichheit sollte im allgemeinen für Legierungen mit *a*-Elementen, die zweite für diejenigen mit *b*-Elementen gelten. Sollten die obenstehenden Überlegungen sich als richtig bewähren, so wird es möglich zu verstehen, warum auch negative Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstandes unter den Legierungen möglich sind (Manganin und Au mit 7,8 Atom-Prozent Cr), ferner erklärt sich die allgemeinere experimentelle Tatsache, daß die atomaren Widerstandserhöhungen von *a*-Elementen als Beimengungen oft mit abnehmender Temperatur zunehmen, bzw. daß diejenigen mit *b*-Elementen unter denselben Bedingungen abnehmen und zwar wird dies als eine Folge der Änderungen von den Gitterdimensionen der Legierungen infolge der thermischen Dilation erklärt. (Hier kommen wir aber auch zur Frage über die Gültigkeit der Regel von Matthiessen in seiner strengen Definition, die erst bei einer späteren Gelegenheit untersucht werden soll). In diesem Zusammenhang ist ein von Beckman¹⁾

1) B. Beckman, Diss. Upsala 1911. Upsala Universitets årsskrift Arkiv Mat., Ast. och Fysik 7. Nr. 42. 1912.

gefundenes Gesetz für den Druckkoeffizienten des spezifischen Widerstandes in Mischkristallreihen von Interesse. Durch Messungen an Gold-Silber- und Gold-Nickel-Legierungen konnte Beckman zeigen, daß der Druckkoeffizient des spezifischen Widerstandes in einer Mischkristallreihe eine lineare Funktion von der spezifischen Leitfähigkeit der Legierungen ist, was auch in bester Übereinstimmung mit den früheren Meßresultaten von Lisell¹⁾ an Kupfer-Mangan-Legierungen ist. Wir können diese Gesetzmäßigkeit folgenderweise schreiben

$$\frac{1}{\varrho} \frac{d\varrho}{dp} = \frac{A}{\varrho} + B \quad \text{oder} \quad \frac{d\varrho}{dp} = A + B \cdot \varrho = A + B(\varrho_t + \Delta\varrho)$$

wo $\Delta\varrho$ den Mischkristallstand bedeutet und A und B Konstante sind. Dieses Gesetz zeigt, daß in einer Legierungsreihe die Widerstandsänderung durch Druck mit dem Mischkristallwiderstand linear geht. Qualitativ kann diese Abhängigkeit in Übereinstimmung mit der Diskussion oben darauf zurückgeführt werden, daß wegen der Kompression eine Verkleinerung der Atomabstände im Grundmetall erzeugt wird, wobei auch die atomare Widerstandserhöhung sich ändern muß.

Zusammenfassung

1. Es sind die atomaren Widerstandserhöhungen in Kupfer durch die Metalle der Ordnungszahlen 25—33, 45—51 und 77—80, bei $+18^\circ\text{C}$ bestimmt worden.

2. Für einige der Legierungen ist die Temperaturabhängigkeit der Widerstände durch Messungen im Temperaturgebiet $+18$ bis -190°C ermittelt worden.

3. Die Löslichkeit von Ru, Os und Mo in Kupfer ist durch Widerstandsmessungen untersucht worden und hat sich für sämtliche dieser Kombinationen (bei 900°C) als verschwindend klein herausgestellt.

4. Einige Resultate der ergänzenden Untersuchungen über Goldlegierungen betreffend die Kombinationen mit Ti, Cr, Mn, Zn, Ga, Ge, Cd und Hg werden gegeben.

5. Aus den gesammelten Resultaten der Messungen an Gold-, Silber- und Kupferlegierungen werden die folgenden Gesetzmäßigkeiten der Widerstandserhöhungen hervorgehoben.

Bei der Zufügung von *b*-Elementen einer Horizontale im periodischen System zu irgendeinem der drei genannten Metalle wächst die bewirkte atomare Widerstandserhöhung angenähert

1) E. Lisell, Diss. Upsala 1902.

linear mit dem Quadrat des horizontalen Abstandes der zugefügten Metalle von dem Grundmetall im periodischen System jedoch mit gewissen Einschränkungen für die Cu-Legierungen.

Die Widerstandserhöhungen von α -Elementen zeigen keine so einfache Beziehung zum periodischen System. Es wird gezeigt, daß für die komplizierten Verhältnisse unter Legierungen mit diesen Elementen Rechenschaft erhalten werden kann, wenn man neben dem Abstand im periodischen System auch die quantenmäßigen Unterschiede in den Eigenschaften der Atome heranzieht, z. B. diejenigen, die in Unterschieden der optischen Grundterme zum Ausdruck kommen.

Die Widerstandserhöhungen in Gold und Silber einerseits und in Kupfer andererseits werden in den untersuchten Fällen im Falle, daß das zugefügte Metall ein β -Element ist, größer in den erstgenannten zwei Metallen als in Kupfer (Quecksilber ausgenommen), während das umgekehrte bei der Zufügung von α -Elementen gilt, welche Gesetzmäßigkeiten sowohl in den Einheiten des spezifischen Widerstandes wie in denjenigen des atomaren bestehen. Diese Regelmäßigkeiten werden durch die Annahme einer besonderen Bedeutung der Atomvolumina der Grundmetalle für die Größe der atomaren Widerstandserhöhungen gedeutet.

Die Untersuchungen sollen bei einer späteren Gelegenheit besonders betreffend die Temperaturabhängigkeit der Widerstände fortgesetzt werden. Die Kombinationen von Au, Ag und Cu mit den leichten Elementen (Ordnungszahlen 4–15), die bis jetzt nicht berührt worden sind, sollen dann auch untersucht werden. Es ist mir an dieser Stelle eine angenehme Pflicht, dem Direktor des hiesigen Instituts Hrn. Prof. Dr. G. Borelius für seine gute Hilfe und Ratschläge sowie für sein Interesse für die Untersuchung meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Auch Hrn. Ingenieur, Cand. Phil. C. H. Johansson danke ich für wertvolle Dienste und Diskussionen während der Arbeit. Hrn. Dr. P. Rosbaud, dessen gute Hilfe bei der Anschaffung von vielen der reinen seltenen Metallen sehr wertvoll gewesen ist, sei auch hier herzlicher Dank gesagt.

Stockholm, Phys. Inst. der Techn. Hochschule, Juni 1932.

(Eingegangen 2. Juli 1932)